

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE LA

Distillation des Solutions diluées
de quelques acides gras volatils

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le — mai 1933

PAR

H. MAZARS

Préparateur-délégué à la Faculté de Pharmacie
Lauréat de la Faculté
Pharmacien

POUR OBTENIR le DIPLOME de DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ (Mention Pharmacie)

JURY	{	MM. FONZES-DIACON, Professeur-Doyen, <i>Président</i> .	}	<i>Assesseurs.</i>
		TARBOURIECH, Professeur.		
		JAULMES, Chargé d'Agrégation.		

MONTPELLIER
IMPRIMERIE MARI-LAVIT
1, Rue de Sauvages, 1

—
1933

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE LA DISTILLATION DES SOLUTIONS DILUEES
DE QUELQUES ACIDES GRAS VOLATILS**

FACULTÉ DE PHARMACIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE LA

Distillation des Solutions diluées
de quelques acides gras volatils

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le mai 1933

PAR

H. MAZARS

Préparateur-délégué à la Faculté de Pharmacie
Lauréat de la Faculté
Pharmacien

POUR OBTENIR le DIPLOME de DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ (Mention Pharmacie)

JURY

MM. FONZES-DIACON, Professeur-Doyen, *Président.*

TARBOURIECH, Professeur.

JAULMES, Chargé d'Agrégation.

} *Assesseurs.*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE MARI-LAVIT
1, Rue de Sauvages, 1

1933

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM.

FONZES-DIACON (✱, I. P. ☞, ☞)	<i>Doyen.</i>
P.-J. TARBOURIECH (✱, I. P. ☞)	<i>Assesseur.</i>
LEBLAYE (A. ☞)	<i>Secrétaire.</i>

PROFESSEURS

MM.

A. FONZES-DIACON (✱, I. P. ☞, ☞) ..	<i>Chimie minérale.</i>
A. ASTRUC (✱, I. P. ☞)	<i>Pharmacie galénique et industrielle.</i>
P. HOLLANDE (I. P. ☞)	<i>Zoologie et microbiologie.</i>
P.-J. TARBOURIECH (✱, I. P. ☞)	<i>Chimie organique.</i>
A. JUILLET (I. P. ☞)	<i>Botanique et matière médicale.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☞, ☞, C. ✱,	<i>Pharmacie chimique.</i>
G. O. ✱)	
E. CANALS (I. P. ☞)	<i>Physique.</i>

DOYEN HONORAIRE

M. G. MASSOL (✱, I. P. ☞)

PROFESSEUR HONORAIRE

M.

F. JADIN (✱, I. P. ☞), Doyen de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.

CHARGÉ DE COURS

FONZES-DIACON (✱, I. P. ☞, ☞)	<i>Toxicologie.</i>
A. ASTRUC (✱, I. P. ☞)	<i>Hydrologie.</i>
P. HOLLANDE (I. P. ☞)	<i>Zoologie.</i>
F.-J. TARBOURIECH (✱, I. P. ☞)	<i>Chimie biologique.</i>
A. JUILLET (I. P. ☞)	<i>Botanique.</i>
A. FAUCON (✱, I. P. ☞, ☞, C. ✱,	
G. O. ✱)	<i>Fonctions en chimie organique.</i>
M. MOUSSERON	<i>Analyse.</i>
Moye, prof. Fac. Droit (✱, I. P. ☞)	<i>Législation pharmaceutique.</i>

CHEF DES TRAVAUX PRATIQUES

MM.

L. FARRÉ (I. P. ☞)	<i>Chimie et Pharmacie.</i>
DAUBIAN DELISLE (✱, I. P. ☞)	<i>Physique.</i>
SUSPLUGAS	<i>Histoire naturelle.</i>

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.



A MON PERE ET A MA MERE

A LA MEMOIRE DE MA SŒUR

A MA TANTE

A MA SŒUR ET A MON FRERE

A CEUX QUI ME SONT CHERS

H. M.

A MONSIEUR LE DOYEN FONZES-DIACON

Professeur de Chimie minérale à la Faculté de Pharmacie

Membre correspondant de la Société de Médecine légale de Paris

*Membre correspondant de l'Académie royale de Médecine
de Belgique*

Chevalier de la Légion d'honneur

qui me permettra de lui exprimer
ici ma profonde reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR TARBOURIECH

Professeur de Chimie organique à la Faculté de Pharmacie

Chevalier de la Légion d'Honneur

A MONSIEUR JAULMES

Chargé d'Agrégation à la Faculté de Pharmacie

H. M.

AVANT-PROPOS

Avant d'entreprendre l'exposé de cette étude, je suis heureux de témoigner ma gratitude à Monsieur le Doyen Fonzes-Diacon. Je ne puis oublier les marques d'intérêt dont j'ai été l'objet, depuis que j'ai eu le privilège d'être admis dans son laboratoire ; comment le remercier de l'honneur qu'il m'a fait en me désignant comme préparateur de Chimie minérale et de Toxicologie. Depuis que je travaille sous sa direction, j'ai pu apprécier les conseils éclairés qu'il m'a prodigués, et sa bienveillante affection a été pour moi un grand encouragement .

Qu'il me permette de lui exprimer mon profond attachement.

Je prie Monsieur le Professeur Tarbouriech de vouloir bien accepter le témoignage de ma gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait de siéger au jury de ma thèse. J'ai mis souvent à contribution sa grande science, et c'est dans sa bibliothèque que j'ai puisé les documents nécessaires à l'élaboration de mon travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Il m'est agréable de reconnaître l'aide si utile que m'a assuré Monsieur Jaulmes. Je ne puis oublier qu'au cours

de cinq années de collaboration, il m'a donné les secours précieux de sa compétence, et de sa délicate amitié. Au début de sa carrière professorale, je fais des vœux pour qu'elle soit la plus longue possible, et qu'il y trouve la juste récompense de ses brillants travaux.

A tous mes maîtres de la Faculté de Pharmacie, dont les conseils et l'expérience m'ont été d'un si précieux enseignement, j'adresse le témoignage de ma respectueuse gratitude.

INTRODUCTION

On connaît l'intérêt que présente, en biologie, la méthode de DUCLAUX (1), portant sur la distillation des solutions étendues d'acides volatils. Ce savant a constaté que, lorsqu'on distille des solutions acides étendues, les quantités d'acides distillées dans les mêmes conditions de volume, sont proportionnelles à la quantité initiale d'acide et dépendent de la nature de cet acide. Cet auteur a d'autre part établi, que dans un mélange de plusieurs acides volatils en solution diluée, chacun d'eux distille comme s'il était seul.

C'est sur ces constatations que DUCLAUX a pu baser son ingénieuse méthode d'analyse qualitative et quantitative d'un mélange de plusieurs acides gras.

Ce savant a, d'autre part, étudié accessoirement et la théorie de ce phénomène, et les influences diverses qui peuvent en modifier les résultats.

Plusieurs auteurs, surtout étrangers, ont, à la suite de

(1) DUCLAUX. — *Thèse Faculté des Sciences*, Paris, 1865.
Annales Chim. et Phys., 5, 2 (1874), p. 233 et suiv.
Annales Chim. et Phys., 5, 14 (1878), p. 305-344.
Annales Institut Pasteur, 1895, p. 265 et suiv.

DUCLAUX, étudié la distillation des acides en solution aqueuse diluée et ont cherché à perfectionner la technique expérimentale, qui permet de déterminer la nature et la quantité d'acides gras contenus dans un mélange.

En 1907, LASSERRE (2) contrôle et complète le travail de DUCLAUX pour les acides gras supérieurs, et fournit des équations permettant de calculer les séries de rapports.

RICHMOND (3), en 1908, a publié une étude sur ce même phénomène, étude d'abord théorique puis pratique. STEIN, (4), en 1913, et surtout DYER (5), quatre années plus tard, ont proposé de remplacer la distillation simple des solutions aqueuses, par un entraînement par la vapeur d'eau de la solution maintenue à volume constant.

GILLEPSIE et WALTERS (6), RICHMOND (7) à nouveau, puis REILLY et HICKINBOTTON (8), plus tard VIRTANEN et PULKKI (9) et KNETEMANN (10) ont publié des techniques, légèrement modifiées, de distillation simple de solutions d'acides volatils et ils ont indiqué des constantes de distillation qui, pour chacun de ces acides, sont différentes les unes des autres.

Le dernier travail qui ait été publié sur cette question est la thèse de Monsieur JAULMES (11). Cet auteur a fait une étude bibliographique très complète des travaux cités ci-

(2) LASSERRE. — *Annales Inst Past.*, 21 (1907), p. 76.

(3) RICHMOND. — *Analyst.* 33 (1908), p. 209 et p. 305.

(4) STEIN. — *Journal f. prak chem.*, 88 (1913), p. 83.

(5) DYER. — *Journal of biolog. chem.* xxviii, 1 (1916-17), p. 445.

(6) GILLEPSIE et WALTERS. — *Amer. chim. Soc.*, 39 (1917), p. 2027.

(7) RICHMOND. — *Analyst.*, 42 (1917), p. 125.

(8) REILLY et HICKINBOTTON. — *S. Proceed. royal Dublin Soc.*, 16 (1920), p. 131.

(9) VIRTANEN et PULKKI. — *Am. chem. Soc.*, 50, 2 (1928), p. 3138.

(10) KNETEMANN. — *Rec. trad. Chim. Pays-Bas*, 47 [41 — t. 9] (1928), p. 950.

(11) P. JAULMES. — *Thèse Faculté des Sciences, Montpellier, 1932.*

dessus et a collationné les données expérimentales antérieures aux siennes.

Les différences surprenantes qui existent entre les données numériques publiées par nos devanciers, peuvent être dues à deux sortes de causes d'erreurs :

Premièrement. — Le distillat recueilli à chaque instant n'a pas la composition de la vapeur émise par le liquide qui lui a donné naissance, c'est-à-dire que, entre le moment où la vapeur d'eau a été formée, jusqu'à l'instant où elle a pénétré dans le réfrigérant, pour s'y condenser, elle a subi des variations de composition dues soit à une condensation partielle sur le col de l'appareil distillatoire, soit à son mélange avec la vapeur de composition différente émise par la vaporisation brutale de la pellicule liquide, qui tapisse la paroi supérieure et le col du ballon de distillation ; en un mot, *ces variations peuvent être dues à l'appareil et à la technique.*

Deuxièmement. — Ces variations peuvent être dues à des impuretés contenues dans les acides employés par les auteurs pour établir leur coefficient de distillation. Il est bien connu qu'il est difficile de préparer des acides gras chimiquement purs (12). On peut dire que, jusqu'à ces tout derniers temps, on ne connaissait bien les constantes physiques que des deux premiers termes (acide formique, acide acétique), de la série des acides gras saturés à fonction simple, et encore, ces constantes n'étaient-elles pas rigoureusement déterminées.

L'étude de la première sorte de causes d'erreurs, a été faite par M. JAULMES. Cet auteur a étudié d'abord la question au point de vue mathématique, puis il a été amené à distinguer deux coefficients de distillation : d'abord le coef-

(12) TIMMERMANS. — *Scientific Proceed. Royal Dublin, Soc.*, XIII. 1912, p. 332.

ficient K , qui est le rapport entre le titre de l'acide volatil dans le distillat instantané et le titre de cet acide dans le liquide au même instant, et la constante de volatilité λ ou rapport entre les titres pondéraux de la vapeur et de la solution bouillante qui lui a donné naissance.

Dans son étude, M. JAULMES a indiqué une méthode pour déterminer la constante λ , et il l'a mesurée, ainsi que le coefficient K , dans un certain nombre de conditions différentes, pour les acides formique, acétique, lactique, benzoïque et salicylique ; on peut considérer que les techniques qu'il a utilisées sont les meilleures. La description de ces méthodes a paru dans le *Journal de chimie physique*, tome 29, n° 8, pages 403 et suivantes, et nous reproduisons leur exposé dans notre deuxième chapitre. Nous avons donc pensé qu'il était intéressant de les utiliser, pour compléter le travail de notre prédécesseur par la détermination de ces coefficients de distillation pour les acides gras supérieurs, travail qu'il avait déjà essayé de réaliser, mais sans succès, parce que les acides qu'il avait eu à sa disposition n'étaient pas d'une pureté suffisante (Thèse de M. JAULMES, page 169).

Nous avons pu nous procurer des acides gras supérieurs, dits purs, chez les deux plus importants fournisseurs de produits chimiques de l'Europe : la maison *Kahlbaum* et la maison *Rhône-Poulenc*, et nous avons tenté encore de purifier, par distillation fractionnée, ces acides, en même temps que nous avons vérifié leur identité, par la mesure de leur point d'ébullition et de leur densité.

Malheureusement, les températures d'ébullition données par différents auteurs sont quelque peu divergentes, sans qu'il soit possible de savoir à priori quelle est la plus juste ; aussi, le problème qu'il fallait résoudre pour cette purification était-il extrêmement délicat et nous devons dire, dès maintenant, que si nous ne l'avons pas résolu com-

plètement, nous espérons nous être rapproché de la vérité plus que nos devanciers.

Etant donné qu'on ne peut définir les constantes de distillation qu'avec des liquides homogènes, il fallait connaître, pour les acides peu solubles dans l'eau leur miscibilité avec ce liquide à différentes températures ; aussi, avons-nous déterminé, pour les acides en c^5 , c^6 , c^7 , la courbe de miscibilité en fonction de la température ; de cette façon, nous avons pu être sûr de l'homogénéité des solutions soumises à la distillation.

CHAPITRE PREMIER

PURIFICATION DES ACIDES

Les acides que nous avons utilisés sont des produits dits purs des maisons *Kahlbaum* ou *Rhône-Poulenc*. Nous avons cherché à les purifier par distillation fractionnée, en utilisant une colonne rectificatrice d'une puissance aussi élevée que possible. Etant donné que les acides gras étudiés bouillent à des températures assez élevées, il était indispensable d'opérer dans des appareils en verre, ne comportant pas de joints en caoutchouc. Les appareils que nous avons employés, ont été construits dans le laboratoire et ont la forme indiquée par la figure n° 1. Ils se composent d'un ballon portant une tubulure latérale, par laquelle on introduit l'acide à distiller ; cette tubulure est assez longue pour que la vapeur d'acide bouillant n'arrive pas jusqu'au bouchon qui alors peut sans inconvénient être en liège. Au col du ballon, est soudée une grande colonne rectificatrice, constituée par un tube contenant des billes de verre. En

effet, M. JAULMES a montré que les colonnes contenant des perles de verre étaient tout particulièrement efficaces, et une telle colonne est, d'autre part, d'une construction très facile.

Nous avons tout d'abord essayé, comme matériel de rem-

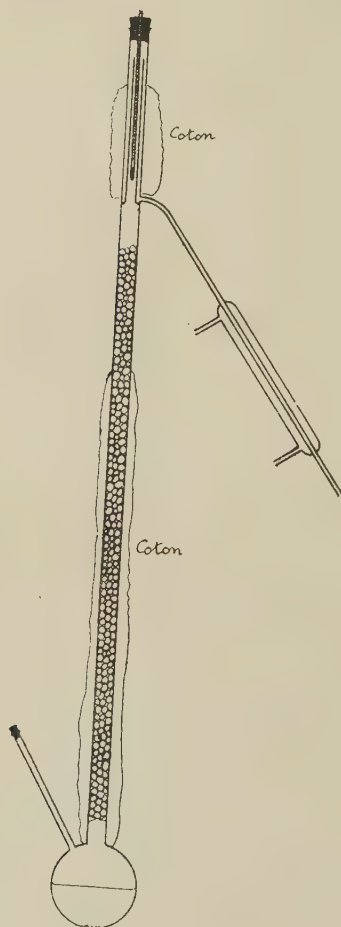


FIG. 1

plissage, des fragments de verre pyrex concassé, d'environ un demi-centimètre de côté ; ce dispositif est sujet à des engorgements fréquents ; d'autre part, une quantité appré-

ciable d'acide reste occlus par capillarité entre les morceaux de verre pyrex qui peuvent, par le tassement naturel, s'accoler les uns aux autres par leurs plans de cassure. De même, lorsqu'on utilise comme matériel de remplissage des morceaux de tube ou des fragments d'agitateurs, ceux-ci se placent les uns parallèlement aux autres et une quantité assez importante de liquide est retenue par capillarité entre les bouts d'agitateurs, ou bien les fragments se placent très irrégulièrement, et alors la capacité de la colonne est mal remplie. En employant des perles de verre, une certaine quantité de liquide remplit la lumière de la perle et échappe à l'action des vapeurs ascendantes.

Au contraire, en employant des billes de verre d'un diamètre convenable, on réalise un garnissage du volume intérieur de la colonne aussi parfait que possible, tout en ne retenant qu'un volume liquide minimum, car deux sphères ne viennent en contact que par un seul point, tandis que des cylindres viennent en contact suivant des lignes génératrices, et des polyèdres par des surfaces.

Pour réaliser une colonne aussi efficace que possible, il faudrait employer des billes d'un très petit diamètre, de façon à avoir une grande surface de contact entre liquide et vapeur, mais on réduit, par ce fait même, l'espace laissé libre pour le passage de la vapeur montante et du liquide descendant, si bien qu'on doit, pour éviter les engorgements, ne distiller que très lentement et avoir des colonnes de petites dimensions, dans lesquelles une quantité faible de vapeur se condense ; il faut donc, pour concilier toutes ces conditions, choisir un diamètre, pour les billes de verre, assez petit pour avoir une bonne efficacité, et assez grand pour éviter l'engorgement, malgré une grande hauteur donnée à la colonne.

Pour notre distillation, nous avons utilisé, suivant les cas, trois grandeurs de colonne.

Dans le cas d'un ballon d'un litre, nécessaire pour la distillation de quantité d'acide de l'ordre de $1/2$ litre, la colonne rectificatrice avait 115 cm. de haut avec 2 cm. $1/2$ de diamètre et était remplie, sur une hauteur de 85 cm., avec des billes de 10 millimètres de diamètre (appareil 1). Dans le cas d'un ballon de 200 cm³, la colonne employée avait 95 cm. de haut et 2 cm. de diamètre et était garnie sur 75 cm. à l'aide de billes ayant 7 mm. $1/2$ de diamètre (appareil 2) ; enfin, lorsque nous avons utilisé un petit ballon de 100 cm³, la colonne, qui avait 50 cm. de haut et 2 cm. de diamètre, était remplie sur 30 cm. avec des billes ayant 7 mm. $1/2$ de diamètre (appareil 3). La moitié inférieure de la colonne a été calorifugée avec une épaisseur de coton de 2 cm. ou, plus simplement, à l'aide de trois ou quatre épaisseurs de papier-filtre, de façon à éviter les engorgements.

Dans tous les cas, à la sortie de la colonne, la vapeur passe dans un tube à double paroi, dans lequel plonge un thermomètre gradué au degré ; ce tube est calorifugé avec une épaisseur de coton de 2 cm. ; par un tube soudé latéralement, la vapeur d'acide est alors dirigée dans un réfrigérant en verre.

Après chaque distillation, l'appareil est lavé à l'aide d'un courant d'eau, puis à l'alcool, et finalement rincé à l'eau distillée et desséché soit par un courant d'air chaud, soit par chauffage de l'appareil relié à une trompe à eau, de façon à abaisser la pression intérieure et à entraîner les vapeurs dans la trompe.

Le ballon contenant l'acide a été chauffé à feu nu, mais en protégeant la partie supérieure du ballon du contact des gaz chauds, à l'aide d'un disque percé d'un trou central d'un diamètre dépendant de la capacité du ballon et du volume de l'acide qui y est contenu.

Critère de pureté de l'acide employé. — Si nous connais-

sions la température d'ébullition de l'acide pur, nous prendrions comme acide pur la fraction qui a distillé à cette température, mais nous ne connaissons avec précision cette température que pour quelques acides seulement. On ne connaissait avec exactitude la température d'ébullition que des deux premiers acides, jusqu'à ces dernières années. Le Bureau International d'étalons physico-chimiques, que dirige, à Bruxelles, M. TIMMERMANS (12), a déterminé récemment (1930) les constantes physiques des acides formique, acétique et propionique, et, tout récemment seulement, des acides butyrique normal, valérique normal et valérique iso ; ces dernières n'ont paru dans le Journal de Chimie physique que quelques jours après la fin de nos expériences, si bien que nous n'avons pas pu profiter des données fort utiles qui y sont contenues.

Remarquons d'ailleurs qu'il nous importe surtout d'avoir un acide exempt d'homologues supérieurs ou inférieurs, bien plus qu'un acide rigoureusement pur et anhydre, car une petite quantité d'alcool ou d'esther ne changera en rien la constante de volatilité, en vertu des lois des solutions diluées.

Il a été démontré par M. JAULMES que, lorsque l'acide est pur et en solution décinormale ou plus diluée, sa constante de volatilité est indépendante de la concentration, si l'on fait la correction de la dissociation électrolytique ; au contraire, si on a un mélange d'acides volatils, chacun d'eux, distillant comme s'il était seul et suivant sa propre constante de volatilité, la proportion de chacun des acides existant dans la solution en ébullition variera pendant le cours de la distillation et la constante de volatilité du mélange variera de ce fait. Donc, si un acide distillé en solution décinormale nous fournit une constante de volatilité

réellement constante, du début à la fin de la distillation, on pourra en inférer que l'acide utilisé était pur.

A plus forte raison, si les différentes fractions obtenues pendant une rectification donnent, par la distillation de leur solution aqueuse décimale, des constantes de volatilité invariables pendant le cours de la distillation de chacune de ces solutions, et identiques, quelle que soit la fraction, pourrions-nous être sûr que l'acide employé était homogène et pur.

Si les différentes fractions nous fournissent des constantes de volatilité variant avec la fraction considérée, il est évident que l'acide initial est un mélange de différents acides. Si l'on connaissait la constante de volatilité de l'acide pur, il serait facile de choisir la fraction dont la constante de volatilité se rapproche le plus de la valeur reconnue exacte, mais c'est là justement la détermination que nous voulons faire.

Pourtant nous pouvons considérer que le principal constituant du mélange est l'acide en question, si bien que nous le trouverons au milieu de la distillation et dans le doute, entre plusieurs constantes de volatilité, nous avons choisi celle qui correspondait à la fraction du milieu.

Lorsque les constantes de volatilité des différentes fractions étaient trop différentes, nous avons utilisé une nouvelle quantité d'acide pur pris chez un autre fabricant.

CHAPITRE II

**DETERMINATION PROPREMENT DITE
DE LA CONSTANTE DE VOLATILITE
DES ACIDES VOLATILS**

Après avoir essayé sans succès les techniques décrites par divers physico-chimistes, qui se sont occupés de la distillation, M. JAULMES a été amené à imaginer une méthode dite d'extrapolation, pour arriver à connaître l'exakte composition de la vapeur émise par un liquide binaire en ébullition, et, par conséquent, pour arriver à déterminer la constante de volatilité χ des acides gras volatils en solution diluée ; cette méthode est décrite dans sa thèse (pages 27 à 29) ; elle consiste à distiller dans des conditions bien définies (en particulier en plaçant l'appareil dans une enceinte à température constante) et à construire la courbe des valeurs des coefficients de distillation K, mesurés dans ces conditions, en fonction de la durée de distillation.

La grandeur de l'ordonnée, à l'origine de cette courbe, n'est autre que la constante de volatilité de l'acide étudié.

La mesure de χ se ramène donc à une série de mesures de K , en faisant varier la durée de distillation, et à faire, pour plus de certitude, plusieurs séries de ces déterminations pour diverses températures de l'enceinte où se trouve le ballon de distillation.

DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DISTILLATION DES ACIDES GRAS

La technique que nous avons suivie est décrite en détail dans la thèse de M. JAULMES, nous n'avons qu'à rappeler brièvement son mode opératoire.

1° MESURES SOUS LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

a) Enceinte à 100° (fig. 2). — Un récipient cylindrique à double paroi de cuivre, est muni d'un niveau d'eau, d'un manomètre et d'un tube d'échappement de vapeur ; il contient un ballon rond de un litre, qui est chauffé par l'ouverture circulaire de 7 centimètres de diamètre ménagée au fond de ce récipient. Un couvercle à double paroi ferme complètement la partie supérieure de l'enveloppe, et la vapeur produite dans celle-ci y circule avant son échappement. Pour être sûr que les gaz chauds de la combustion ne pénétrant pas entre le ballon et son enveloppe, celle-ci a été, à sa partie inférieure, garnie d'amiante collé avec du silicate de potasse ; après dessiccation, cette garniture a été rodée en faisant tourner sur place le ballon, sur le fond duquel ont été collées des bandes de toile d'émeri.

L'obturation ainsi obtenue est entièrement satisfaisante. Une échancrure a été prévue dans le haut de l'enveloppe pour laisser passer le tube de dégagement de la vapeur du ballon ; cette ouverture est bouchée chaque fois à l'aide d'un tampon d'amiante.

Le bec qui chauffe le ballon, chauffe également le bain-marie ; mais, dans le cas des très faibles vitesses de distillation, il a fallu compléter le chauffage de ce dernier par l'emploi d'un bec de BUNSEN supplémentaire. Comme réfri-

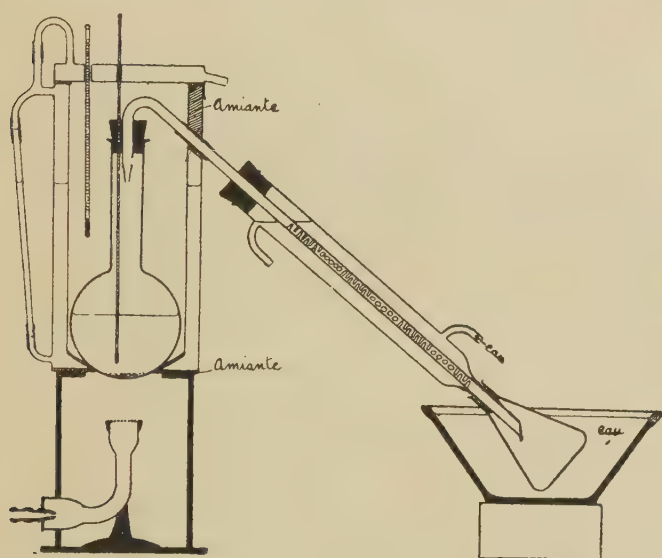


FIG. 2

gérant, nous avons employé un tube droit, garni d'une trentaine de pointes de VIGREUX, réfrigérant de dimensions juste suffisantes pour obtenir la condensation complète de la vapeur. La fiole d'ERLENMEYER, dans laquelle le distillat est collecté, est plongée dans un récipient plein d'eau froide renouvelée constamment ; de cette façon on n'a pas de pertes, ni par évaporation, ni par adhésion dans le récipient.

Tout d'abord, l'eau contenue dans l'enveloppe est portée

à l'ébullition ; ensuite le liquide contenu dans le ballon est chauffé et sa distillation est menée très lentement, tant que la température indiquée par le thermomètre extérieur n'est pas 100° (20 à 30 minutes) ; dès que cette condition est remplie, la distillation est réglée à la vitesse voulue et le distillat est fractionné (la première fraction n'a jamais été utilisée pour les calculs).

Lorsque l'on distille dans cet appareil, en employant la plus grande vitesse de distillation que permet le bec MEKER utilisé par nous (soit une durée de distillation de 8 à 10 minutes pour 100 grammes), on obtient pour K une valeur, qui, pour les acides étudiés par M. JAULMES, sauf pour l'acide lactique, très peu volatil, s'est suffisamment rapprochée de χ pour que l'on puisse assimiler K à χ .

Après avoir vérifié cette constatation, pour les divers acides que nous avons employés, nous avons pu, par la suite, raisonner sur K comme nous aurions raisonné sur χ , en assimilant K à χ . La distillation effectuée dans ces conditions (vitesse maxima, avec enceinte à 100°) a été appelée : *distillation dans les conditions optima*.

b) *Enceinte à la température ordinaire*. — Contrairement à M. JAULMES, au lieu d'employer un appareil spécial pour ces mesures, nous nous sommes servi, pour plus de simplification, du même appareil, mais en faisant circuler de l'eau dans l'étuve ordinaire à double paroi.

2° MESURES SOUS PRESSION RÉDUITE

Un ballon pyrex d'un litre est posé sur un diaphragme annulaire refroidi par une circulation d'eau (fig. 3). L'ouverture de ce diaphragme égale 9 centimètres, son diamètre extérieur est de 20 centimètres. Un cylindre de fer blanc de 20 centimètres de diamètre et de 25 centimètres de hauteur, posé sur le diaphragme, entoure le ballon, de façon à écar-

ter les gaz de la combustion. La vapeur produite par celle-ci est amenée dans un réfrigérant spécial à glace fondante, par un tube de 10 millimètres de diamètre, dont nous avons effilé l'entrée afin d'éviter le primage (ou projections mécaniques). Le liquide condensé est conduit dans un Erlenmeyer, plongé dans un mélange réfrigérant (glace et sel) ; le bouchon à deux trous, qui ferme hermétiquement l'Erlenmeyer, laisse passer le tube par lequel on fait le vide avec une trompe à eau. Un petit manomètre mesure la pression interne. Un tube effilé très finement,

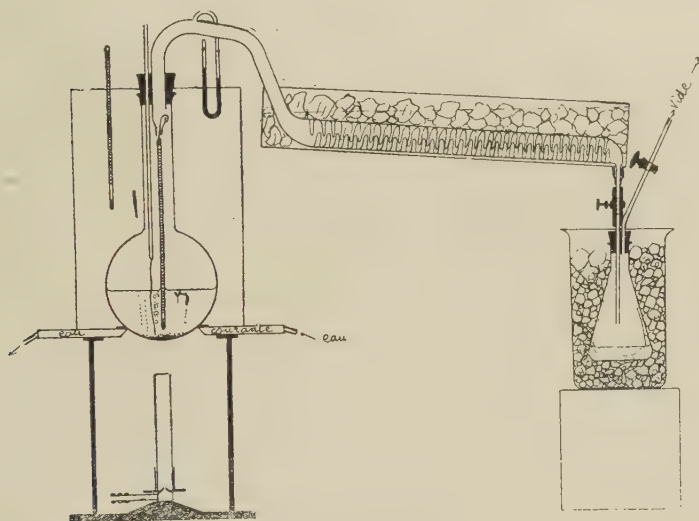


FIG. 3

plongeant dans le liquide du ballon et quelques grains de pierre ponce, en favorisent l'ébullition. Dans toutes nos distillations sous pression réduite, nous avons coloré nos solutions avec de la fuschine, pour pouvoir contrôler l'absence de primage. A chaque fractionnement du distillat nous avons obturé la communication entre le réfrigérant et l'Erlenmeyer, de façon à ne pas avoir d'entrée d'air. Le refroidissement du distillat est assez énergique pour qu'il

n'y ait pas de pertes sensibles par évaporation, les bilans ayant toujours été exacts. Etant donnés les faibles écarts de température entre l'extérieure et l'intérieure, la condensation sur les parois du ballon est très faible et, chaque fois que nous avons constaté un dépôt de gouttelettes de vapeur condensée sur le tube de dégagement, nous les avons vaporisées en les chauffant doucement. Aussi, bien qu'il ne soit pas possible d'avoir le vide dans de courtes durées de distillation sans primage, on peut considérer que la vapeur recueillie dans le réfrigérant était réellement en équilibre avec la solution.

Dans le cas de la distillation sous 15-20 millimètres de Hg, l'Erlenmeyer et la trompe sont reliés directement

Dans le cas de la distillation sous pression réduite, nous avons intercalé entre l'Erlenmeyer et la trompe une sou-pape à mercure.

Pour les expériences sous la pression de 354 millimètres, à la température de 80°, nous avons placé le ballon de distillation dans l'enveloppe remplie d'alcool à 95° en ébullition ; pour les mesures sous la pression de 160 millimètres, à la température de 60°, c'est du chloroforme que nous avons utilisé. Pour les mesures à 40°, c'est l'appareil de la fig. 3 qui a été employé ; dans ces trois cas, le réfrigérant à eau courante a été utilisé au lieu du réfrigérant à glace et l'Erlenmeyer a été plongé dans de l'eau glacée.

Précision des mesures. — Poids total et poids restant dans le ballon pesés à 0 gr. 10 près, poids de chaque fraction à 0 gr. 05 près, titres mesurés au 1/20 de cm³. Les distillations pour lesquelles le bilan s'est trouvé exact à 0,5 pour 600 pour les poids, et à 0,2 sur cent pour les titres, ont seules été prises en considération.

MÉTHODE DE CALCUL DE K

Connaissant le poids de solution, le poids d'acide mis en expérience, le poids de chaque fraction et le poids de l'acide qui s'y trouve contenu, nous connaissons à chaque fractionnement le poids de solution et le poids d'acide restant dans le ballon. La constante K est donnée par la relation suivante, qui s'applique à la seule fraction considérée, n en désignant le numéro d'ordre.

$$K = \frac{\log. A_{n-1} - \log. A_n}{\log. M_{n-1} - \log. M_n}$$

A_{n-1} et A_n étant les quantités d'acide contenues dans la solution en ébullition avant et après la distillation de cette fraction.

M_{n-1} et M_n étant les masses de solution à ces mêmes moments.

CHAPITRE III

MISCIBILITE DES ACIDES AVEC L'EAU

Pour mesurer la miscibilité des acides gras avec l'eau, nous avons d'abord essayé d'utiliser une méthode basée sur l'apparition d'un trouble. Pour cela, dans une série de tubes à essai, nous avons mis 5 cm³ d'eau et des quantités croissantes d'acide gras, tous ces tubes ont été plongés dans un bain d'eau en ébullition, une agitation convenable a permis de dissoudre l'acide dans l'eau dans un certain nombre de tubes. Les autres tubes, qui contiennent une quantité d'acide supérieure à la miscibilité à 100° sont éliminés. Après avoir bouché les tubes restant, nous faisons refroidir lentement le bain d'eau, en ne le chauffant qu'avec une très petite flamme ; comme le refroidissement est très lent et comme le bain est agité constamment, on peut admettre que la température à l'intérieur des tubes est égale à la température du bain. On note alors pour chacun des tubes la température à laquelle apparaît l'opalescence. Après

refroidissement, les tubes, qui étaient tarés, sont pesés, pour savoir le poids total de solution, et l'acide y est titré avec la soude. On connaît donc de cette façon la concentration de l'acide dans les tubes et nous savons jusqu'à quelle température cette solution est homogène. Nous connaissons donc la miscibilité de l'acide avec l'eau à cette température.

Après quelques essais, nous avons renoncé à cette méthode, par suite de la difficulté à percevoir le début du trouble.

Nous avons alors employé la méthode suivante :

Dans une ampoule à décantation, nous avons placé une certaine quantité d'eau et un excès d'acide. Après agitation à la température voulue, nous avons laissé l'ampoule au repos à cette température, pendant plusieurs heures, pour permettre la séparation des gouttelettes d'acide en excès. La solution aqueuse est alors recueillie par le robinet inférieur dans plusieurs Erlenmeyers tarés. La pesée donne la quantité de solution et le titrage la quantité d'acide qui s'y trouve. Les différentes fractions, trois en général, recueillies dans une seule expérience, nous ayant donné des titres toujours très voisins, nous pensons que nous n'avons pas eu d'entraînement de gouttelettes acides emulsionnées, la solution était d'ailleurs parfaitement limpide, quand elle sortait de l'ampoule.

Mesures à 0°. — Pour les mesures à la température du laboratoire, il n'y a aucune difficulté. Pour les mesures à 0°, nous avons placé entièrement notre ampoule dans un bain de glace, dont la figure 4 montre la construction. Le chapeau de tôle qui se trouve à la partie inférieure, est destiné à éviter la chute dans l'Erlenmeyer de la rosée qui se dépose toujours sur la paroi. Pour tourner le robinet de l'ampoule au moment voulu, une pince spéciale, en fer, est placée dans le bas de l'appareil, et l'on peut la faire tour-

ner à travers le tube de caoutchouc l'enveloppant pour retenir l'eau de la fusion de la glace.

Dans l'ampoule à décantation, nous avons placé de l'eau saturée d'acide à la température du laboratoire, l'ampoule est entourée de glace finement concassée, que nous avons remplacée au fur et à mesure de sa fusion, de façon à ce que l'ampoule soit toujours et entièrement plongée dans la glace fondante. Après 3 heures 1/2 de repos, au moins, nous avons recueilli la plus grande partie du liquide de

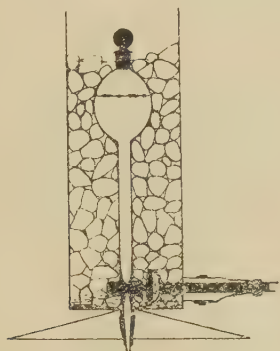


FIG. 4

l'ampoule, après avoir vérifié à l'aide d'un thermomètre contrôlé que sa température était bien 0°. Après la décantation, nous avons constaté, en effet, qu'une certaine quantité d'acide surnageait la couche aqueuse résiduelle, et cette quantité* est allée en diminuant, lorsque nous sommes passés des acides en c^5 aux acides à plus longue chaîne hydro-carbonée.

Mesures à chaud. — Pour ces mesures, nous avons placé notre ampoule dans l'appareil représenté par la figure 5.

(*) La quantité d'acide ainsi séparée, correspond à la différence de solubilité des acides gras entre 0° et la température du laboratoire ; elle diminue avec la longueur de la chaîne.

La vapeur d'eau produite par un générateur indépendant passe dans la double paroi et élève lentement la température de l'ensemble. Pendant l'élévation de température, nous renversions plusieurs fois l'ensemble, de manière à réaliser la solution de l'acide dans l'eau. Vers 70°, nous avons remplacé le bouchon de l'ampoule par un bouchon muni d'un crachoir, tube semi-capillaire, afin d'éviter l'augmentation de la pression dans l'ampoule et la perte de l'acide.

Lorsque la température a atteint 80°-85°, elle ne croît plus que très lentement, il est alors possible de décanter

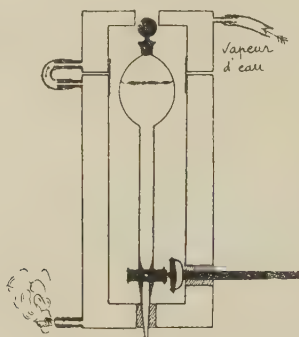


FIG. 5

après une dernière agitation, un repos de 20 minutes et après avoir mesuré la température du liquide.

Pour les mesures à 0° et à chaud, les différentes fractions recueillies dans une seule expérience, pour la mesure de l'acidité, nous ont donné, comme pour les mesures à la température ordinaire, des titres très voisins, nous pouvons donc penser que la solution était homogène.

CHAPITRE IV

MESURES RELATIVES
AU METHANOÏQUE*
(Acide formique)

Nos premières expériences ont consisté à mesurer le coefficient de distillation de l'acide formique, de manière à nous familiariser avec la technique et à vérifier la valeur de ces coefficients donnée par M. JAULMES, en opérant sur un acide d'une autre origine que celui qui a été utilisé par notre prédécesseur.

L'acide formique que nous avons employé, est l'acidum formicicum *Kahlbaum*, sans distillation préalable, et dans le tableau I, nous indiquons tous les résultats de l'expérience.

(*) Nous avons désigné les acides, dans les titres d'après la nomenclature de Genève, et dans le texte par leurs synonymes les plus courants.

TABLEAU I

Distillation d'une solution aqueuse d'acide formique environ N/10
 Pression atmosphérique 757,6 à 0°
 Température extérieure 100°

N°	Distillat		Contenu du ballon				K	Titres du liquide en millimoles par kilogr.	Titres moyens	Durée de distillation de 100 gr. en minutes
	Poids en grammes	Titrages en cms 2 N	Poids en grammes	Log. des poids	Acide en cms 2 N	Log. des acides				
1	52,15	6,60	602,80	78017	170,7	23223	0,435	141,58	145,29	
2	34,75	4,60	550,65	74087	164,1	21510	0,435	149	151,79	8,6
3	36,60	5,10	515,99	71256	159,5	20276	0,441	154,58	158,03	8,1
4	35,70	5,20	479,30	68060	154,4	18864	0,442	161,48	164,82	8,4
5	59,00	9,15	443,60	64699	149,2	17376	0,443	168,16	175,16	8,4
6	60,50	10,25	384,60	58500	140,05	14628	0,444	182,07	191,15	8,2
7	60,95	11,50	324,10	51067	129,8	11327	0,445	200,24	212,50	8,2
8	71,70	15,69	263,15	42020	118,3	07298	0,444	224,77	246,49	8,3
			191,45	28205	102,7	01157		263,21		

Somme des distillats : 411,35

Résidu dans le ballon : 191,30

602,65

Nous constatons que, pour un titre de 166 millimoles par kilogramme, M. JAULMES avait trouvé $0,440 \pm 0,002$ comme coefficient de distillation. Les résultats que nous obtenons sont en accord avec ceux qui ont été déjà publiés*. Ce qui prouve que l'acide utilisé par nous, ainsi que celui utilisé par notre prédécesseur sont identiques, et, étant d'origines très différentes il y a de très grandes chances pour qu'ils soient purs.

(*) JAULMES. — *Thèse de Doctorat* page 50, tableau 9, fig. 15.

CHAPITRE V

MESURES RELATIVES
AU PROPANOÏQUE
(Acide propionique)

M. JAULMES a publié quelques expériences obtenues avec un acide propionique qui lui avait paru suffisamment pur ; sur ses indications, nous avons repris toute cette étude.

PURIFICATION DE L'ACIDE. — M. TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND ont indiqué, dans leurs remarquables travaux, qu'ils publient dans le *Journal de Chimie-Physique*, (13), les constantes physiques de l'acide propionique ; ces auteurs ont étudié trois échantillons de ce corps, l'un venait de *Kahlbaum*, l'autre de la *U. S. A. Industrial Alcohol Cy de Baltimore*, et le dernier avait été préparé au laboratoire, à l'aide de propionitrile pur, les échantillons 1 et 3

(13) TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND, — Journ. chim. phys., t. 27, page 425.

avaient des densités identiques, montrant que l'acide propionique *Kahlbaum* était rigoureusement pur.

Pour notre part, nous avons étudié la distillation d'acidum propionicum purissimum *Kahlbaum* et d'un échantillon plus important d'acide propionique pur *Rhône-Poulenc*, pour recherches n° 953. L'acide *Kahlbaum* a été utilisé sans distillation préalable ; en effet, la mesure de la densité à 15° de cet acide, nous a donné la valeur $0,99914 \pm 0,0002$, alors que l'acide pur a, d'après TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND, une densité de $0,99874 \pm 0,0001$; notre acide a donc une densité presque identique à celle de l'acide pur.

Pour plus de sûreté, nous avons distillé cet acide dans un petit appareil tout en verre, afin de chasser les traces d'eau qu'il pouvait contenir.

M. TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND ont indiqué qu'une simple distillation fractionnée permet de déshydrater complètement l'acide propionique. La tête du distillat (5 gr.) a été éliminée (139°6 à 140°8), le restant (26 gr.), passant de 140°8 à 142°, a été recueilli, et sa densité a été trouvée encore égale à $0,99928 \pm 0,0002$, soit donc sensiblement identique.

L'acide *Rhône-Poulenc*, en quantité plus considérable, a été rectifié dans l'appareil à colonne le plus grand. La rectification de cet acide a été faite sous la pression de 756 millimètres de mercure ; la distillation a commencé à 102°, pour atteindre rapidement 140°, dès que l'eau contenue dans l'acide a été chassée, et la température s'est élevée lentement à 142°, à laquelle nous avons arrêté la distillation.

Voici d'ailleurs le compte rendu de cette rectification.

TABLEAU II

N°	Températures de distillation*	Poids de la fraction	Coefficient de distillation (solution N/10) K	Titres acidimétrique ***
1	102° à 140°3	43,8	1,23 à 1,21	92,6 %
2	140°3 à 141°	44,0	1,249 à 1,243	100,3 %
3	141° à 141°2	285,3	1,260 à 1,251	100,3 %
4	141°3 à 142°2	23,2	1,260 à 1,254	100,4 %
5	142°2 à 143°1	73,1	1,340 à 1,300	100,1 %
Résidu		28,7	1,460 à 1,420	93,5 %
		498,1**		

(*) Ramenée à 760 mm. par $dt/dp = 0,43$.

((**)) La différence $502 - 498,1$, est le poids de l'acide resté adhérent aux billes de verre de la colonne.

((**)) Un titre acidimétrique supérieur à 100 % n'est pas absurde car l'erreur relative atteint dans un pareil dosage 0,5 % ; d'autre part, si l'acide contient un homologue inférieur, on trouvera, en effet, un titre supérieur à 100 %, en exprimant le résultat en acide propionique.

On peut constater que la majeure partie de l'acide (3/5 environ) a distillé dans une étroite bande de température (141° à 141°2). D'après TIMMERMANS, la température d'ébullition est de 141°35, quoique tous les auteurs ayant mesuré cette température l'aient trouvé inférieure à 141°35 (139°6 à 141°3) Notre mesure se rapprocherait davantage de celle faite, en 1919, par EYKMAN : 141°2. Nous avons également marqué sur notre tableau les coefficients de distillation obtenus en distillant 600 grammes de solution N/10 de la fraction correspondante, dans l'étuve à 100°. La variation de K (de la solution N/10 correspondante) n'est pas négligeable pour chaque fraction, mais est quand même très faible. Il est vrai que, si l'on compare la fraction 1 avec le résidu, on est obligé de constater qu'il y a un gros écart dans la valeur de ces coefficients. Tout ceci montre que l'acide dit pur, fourni par la maison *Rhône-Poulenc*,

n'était pas pur et qu'il contenait d'autres acides volatils, mais que la méthode de rectification que nous avons employée était susceptible de séparer l'acide pur d'avec les impuretés qui y étaient mélangées et, comme nous considérons que le principal constituant du mélange est de l'acide propionique, c'est la fraction 3 qui doit servir à nos recherches ; pour plus de sûreté, nous avons comparé la valeur de K , obtenue avec cet acide, à la valeur obtenue en distillant, dans les mêmes conditions de concentration, une solution de l'acide propionique *Kahlbaum* purissime étudié plus haut. Ce coefficient de distillation a varié pendant une distillation de 1,261 à 1,247 ; malgré la grande analogie des densités, un tel acide doit être considéré comme moins pur que celui que nous avons purifié nous-même ; mais on doit reconnaître qu'il y a une très grande ressemblance entre ces deux acides d'origines si différentes, et nous pensons pouvoir admettre comme valeur exacte, la moyenne entre ces deux extrêmes, à savoir 1,255, qui se trouve être très voisine de 1,257, coefficient de distillation déjà trouvé par M. JAULMES.

Tout notre travail a été fait en utilisant l'acide de la fraction 3.

MESURES SOUS LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE.

Les variations de K en fonction de la durée de distillation, en plaçant le ballon dans une enceinte à 100°, et dans une enceinte à 43-45°, ayant déjà été faites par M. JAULMES, avec un acide dont nous venons de reconnaître la pureté, nous ne nous sommes pas appesanti sur ces mesures (Cf. Thèse JAULMES, page 55). Cette étude avait montré que, en plaçant le ballon dans une enceinte à 100°, le coefficient de distillation variait très peu et était sensiblement égal à la constante de volatilité χ . Si bien que,

dans ce cas, on peut assimiler K à χ à 0,003 près, surtout si on a déterminé K en distillant avec la vitesse maxima (conditions optima).

Variations de χ ($= K$) en fonction du titre — Cette étude a retenu toute notre attention ; le tableau ci-dessous résume toutes nos déterminations (qui ont été faites dans les conditions dites optima), ou plutôt, les résultats que nous considérons les meilleurs parmi ceux que nous avons obtenus. En effet, dans le courant d'une distillation, la première fraction doit être éliminée, parce qu'elle n'a pas distillé à une température constante, le col du ballon n'étant pas à 100° au début de la distillation.

De même celles des dernières fractions, qui sont obtenues lorsque le volume de la solution contenue dans le ballon de distillation d'un litre s'abaisse au-dessous de 200 cm³, le volume initial étant 600 cm³, sont à rejeter, comme ayant subi une certaine surchauffe (Cf., Thèse JAULMES, p. 36). Il ne faut donc considérer que les fractions du milieu pendant lesquelles un régime stable est établi. Une pareille façon d'opérer a, d'autre part, l'avantage, si l'acide utilisé contenait de petites quantités d'acides supérieurs et d'acides inférieurs, de diminuer l'importance de la cause d'erreur due à ces impuretés, parce que les acides supérieurs en solution diluée sont plus volatils que l'acide propionique, tandis que les acides inférieurs le sont moins dans de telles conditions.

C'est pourquoi, de chaque distillation, nous n'avons retenu : qu'une, deux ou plus rarement trois fractions, choisies dans les rangs 2, 3, 4 ou 5, sur un ensemble de 8 ou 9 fractions.

Pour déterminer l'erreur probable sur chaque coefficient de distillation, nous n'avons qu'à examiner les écarts qui existaient entre les valeurs des coefficients de distillation des fractions successives d'une même distillation.

TABLEAU III

ACIDE PROPIONIQUE

VARIATIONS DE K , λ , μ et ν EN FONCTION DU TITRE

N°	Pression en mm. de Hg à 0°	Titres de la solution avant et après la distillation en millimoles par kg	Titre moyen de la solution en millimoles par kilogram.	Coefficient $K = \chi$	Erreur probable sur $K = 10^{-3} \times$	Coefficient d'ionisation α	$L = \lambda$	$M = \mu$	$N = \nu$
1	760	0,30 à	0,30	1,042	30	0,17	1,25	1,25	1,25
2	762,5	0,73 à	0,72	1,121	10	0,110	1,25	1,25	1,25
3	761,5	1,51 à	1,50	1,173	10	0,078	1,25	1,25	1,25
4	761,5	1,39 à	1,35	1,168	10	0,081	1,27	1,27	1,27
5	764,2	2,82 à	2,75	1,193	5	0,058	1,26	1,26	1,26
6	764,2	3,02 à	2,99	1,197	5	0,055	1,26	1,26	1,26
7	754	6,73 à	6,45	1,208	5	0,038	1,25	1,25	1,25
8	754	7,27 à	7,22	1,217	5	0,036	1,26	1,26	1,26
9	757	20,00 à	18,85	1,242	4	0,031	1,26	1,26	1,26
10	757	22,70 à	22,35	1,246	4	0,021	1,27	1,27	1,27
11	753	87,4 à	83,6	1,250	2	0,0107	1,262	1,259	1,257
12	761,1	97,0 à	87,0	1,254*	2	0,0108	1,268	1,265	1,263
13	757,2	98,3 à	97,4	1,259	3	0,0100	1,271	1,273	1,272
14	753	266 à	259	1,280	2	0,0061	1,287	1,293	1,290
15	753	300 à	295	1,278	2	0,0058	1,285	1,292	1,289
16	754,5	713 à	696	1,238	2	0,0037	1,242	1,258	1,253
17	754,5	772 à	759	1,235	2	0,0036	1,239	1,256	1,251
18	754,5	819 à	805	1,228	2	0,0035	1,232	1,249	1,244
19	756	866 à	845	1,213	2	0,0034	1,216	1,233	1,228
20	756	920 à	909	1,200	2	0,0033	1,203	1,219	1,214
21	756,9	1621 à	1597	1,111	2	0,0024	1,113	1,129	1,124
22	756,9	1704 à	1692	1,100	2	0,0024	1,102	1,117	1,112
23	764	2421 à	2421	1,000	1	0,0020	1,002	1,002	1,000
24	764	2818 à	2821	0,944	2	0,0018	0,945	0,926	0,929
25	764	2860 à	2878	0,933	2	0,0018	0,934	0,905	0,909
26	764	2944 à	2977	0,914	2	0,0018	0,915	0,860	0,867

(*) Acide Kahlbaum.

Dans notre tableau, nous avons inscrit la pression sous laquelle la distillation a été effectuée*, les titres de la solution distillante au début et à la fin de la distillation de la fraction considérée ; la troisième colonne indique le titre moyen qu'avait la solution pendant la durée de la distillation de la fraction considérée, la quatrième colonne nous montre la valeur du coefficient K donnée par les calculs.

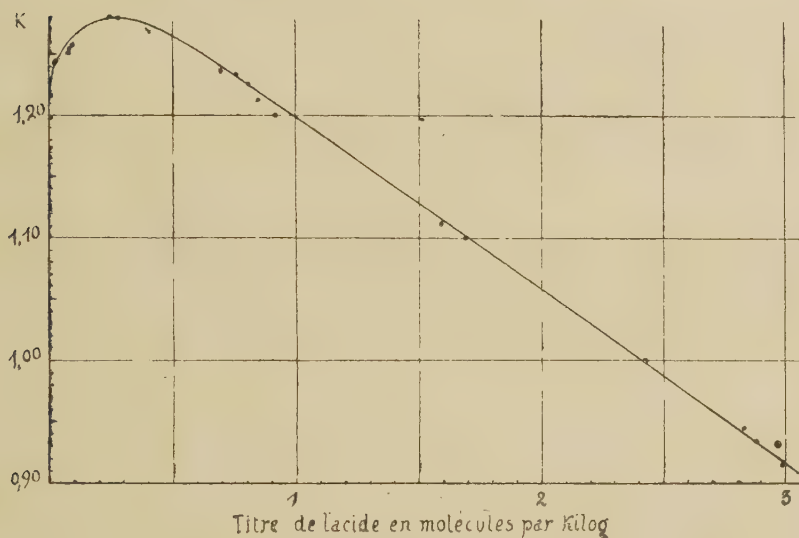


FIG. 6

Calcul de λ . — L'examen du tableau et de la courbe 6 nous montre que K varie fortement avec le titre, la valeur

(*) Les valeurs de K données par M. JAULMES, pour les pressions autres que 100°, nous permettent de voir qu'il n'y a pas lieu de tenir compte des variations de la pression atmosphérique d'une journée à l'autre.

En effet :

Sous 760 mm. de mercure K = 1,255

Sous 365 mm. de mercure K = 1,08

soit une diminution de 0,175 pour une diminution de pression de 395 mm.

0,175

soit donc : $\frac{0,175}{395} = 0,00044$ pour 1 mm. de mercure

et $0,00044 \times 27 = 0,0119$ pour 1° de température.

de K passe par un maximum pour une concentration d'environ $n/4$, puis elle décroît pour devenir inférieure à 1, lorsque la concentration en acide croît. Lorsque la solution est fortement diluée, il ne faut pas oublier que l'acide est partiellement dissocié en ions, les ions ne sont pas volatils, seule la partie dissociée participe à l'entraînement, il est par conséquent nécessaire d'effectuer une correction pour tenir compte de ce phénomène. Pour cela, il faut connaître la constante d'ionisation de l'acide propionique à 100° , les tables ne l'indiquant que pour la température de 18° . Nous trouvons, dans la thèse de M. JAULMES, qu'il est possible de déterminer cette grandeur à l'aide de deux valeurs de la constante de volatilité, pour deux titres différents.

Soit χ_1 et χ_2 les constantes de distillation des solutions étendues de titres c_1 et c_2 , λ étant constant pour ces solutions.

$$\lambda = \frac{\chi_1}{1 - \alpha_1} = \frac{\chi_2}{1 - \alpha_2}$$

α_1 et α_2 désignant les coefficients d'ionisation de l'acide dans la solution.

Or, α est relié à la constante de dissociation électrolytique G de la loi de GULDBERG et WAAGE, par la relation :

$$\frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} = G \quad (c \text{ concentration moléculaire de l'acide dans la solution})$$

d'où :

$$c \alpha^2 + G \alpha - G = 0$$

$$\alpha = \frac{-G + \sqrt{G^2 + 4 G c}}{2 c}$$

Si nous portons cette valeur dans l'égalité

$$\frac{1 - \alpha_1}{\chi_1} = \frac{1 - \alpha_2}{\chi_2}$$

nous obtenons une équation irrationnelle, que l'on peut résoudre par approximations successives ; mais, si on remarque que pour un acide peut ionisable, G est petit par rapport à c , on peut écrire, sans grande erreur : $\alpha = \sqrt{\frac{G}{c}}$

$$\frac{\chi_1}{1 - \sqrt{\frac{G}{c_1}}} = \frac{\chi_2}{1 - \sqrt{\frac{G}{c_2}}}$$

$$\chi_1 \sqrt{\frac{G}{c_2}} - \chi_2 \sqrt{\frac{G}{c_1}} = \chi_1 - \chi_2$$

$$\sqrt{G} = \frac{\chi_1 - \chi_2}{\sqrt{\frac{c_1}{c_2}} - \sqrt{\frac{c_2}{c_1}}}$$

Un tel calcul appliqué aux résultats nos 13 et 1 ; 13 et 2 ; 13 et 3 ; 13 et 6 ; 13 et 8 ; 13 et 10, a donné, pour les valeurs de G , constante d'ionisation, les nombres suivants.

Résult.	13 et 1	13 et 2	13 et 3	13 et 6	13 et 8	13 et 10
Valeurs de G	$9,7 \times 10^{-6}$	$10,1 \times 10^{-6}$	9×10^{-6}	$10,4 \times 10^{-6}$	$14,8 \times 10^{-6}$	$8,6 \times 10^{-6}$

soit en moyenne, $G = 10^{-5}$. Telle est la valeur de la dite constante ; remarquons que les tables indiquent une constante de $1,4 \times 10^{-5}$ à 25° . Or les constantes des acides gras diminuent avec la température.

A l'aide de G nous avons calculé la quantité d'acide ionisé rapportée à la quantité totale d'acide ; c'est le coefficient d'ionisation α . Avec α , nous avons pu calculer la constante de volatilité de l'acide non dissocié. λ est, comme l'on sait, relié à χ par la relation :

$$\lambda = \frac{\chi}{1 - \alpha}$$

Calcul de μ . — Nous avons ensuite calculé les valeurs du coefficient μ , rapport entre les concentrations de l'acide dans la vapeur et le liquide, ces concentrations étant exprimées en grammes d'acide par gramme d'eau, alors que dans λ , ces concentrations sont exprimées en grammes d'acide par gramme de mélange

μ et λ sont reliés par la relation :

$$\mu = \lambda \cdot \frac{1 - t}{1 - t \lambda}$$

t étant le titre de l'acide dans le liquide exprimé en grammes d'acide par grammes de mélange.

Calcul de v . — Connaissant μ , nous pouvons calculer ensuite le rapport v entre les concentrations moléculaires de l'acide dans la vapeur et le liquide, concentrations exprimées en molécules d'acide pour une molécule de mélange. Si R est le rapport des poids moléculaires de l'eau et de l'acide propionique, ici $R = 18/74$.

v et μ sont reliés par la relation :

$$v = \mu \frac{1 + t (R - 1)}{1 + t (R\mu - 1)}$$

On peut voir sur le tableau qu'il y a très peu de différence entre λ et μ , parce que λ est voisin de 1, précisément pour les fortes concentrations pour lesquelles λ et μ sont généralement différents.

Mais de toutes les grandeurs χ , λ , μ et v , c'est μ qui est le moins variable.

Mesures sous pressions réduites. — Ces mesures ayant été faites par M. JAULMES, nous n'avons pas jugé utile de les répéter (Cf., Thèse JAULMES, p. 56).

CHAPITRE VI

MESURES RELATIVES
AU BUTANOÏQUE
(Acide butyrique normal)

PRÉPARATION DE L'ACIDE PUR. — D'après M. TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND (14), l'acide butyrique ne peut être obtenu à l'état de pureté que par voie synthétique, par saponification alcaline du butyronitrile normal. L'acide butyrique que nous avons utilisé était l'acidum butyricum purissimum *Kahlbaum*, exempt d'acide caproïque et d'acide acétique ; après une distillation simple pour en séparer l'eau, sa densité a été trouvée égale à $0,95837 \pm 0,0002$, alors que TIMMERMANS indique $0,95789 \pm 0,0001$, à la même température de 20° et rapportée à l'eau à 4° . L'accord est donc bon et l'acide peut être considéré comme pur, pourtant sa température d'ébullition, sous 760 millimètres de mercure, a été

(14) TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND. — Journ. chim. phys., t. 29, n° 10, page 550.

de $163^{\circ}8$ à 164° , alors que TIMMERMANS indique $164^{\circ}05$. D'autre part, en solution N/10 et dans les conditions optima, cet acide a distillé suivant un coefficient presque constant, allant de 1,924 à 1,920, pendant que la moitié de l'acide distillait.

Nous avons utilisé aussi deux échantillons pour recherches, n° 276, d'acide butyrique normal pur de la maison *Rhône-Poulenc*. Le premier, d'un poids de 100 gr., s'est révélé impur, car sa température d'ébullition varie depuis 158° à $163^{\circ}6$ d'une façon régulière. Le tableau suivant montre les variations de sa température de distillation et de sa constante de volatilité

TABLEAU IV

Température de distillation de la fraction	158° à $162^{\circ}8$	$162^{\circ}8$ à $163^{\circ}6$	Résidu
Constante de volatilité sur une solution N/10 sous 760 mm.	1,84 à 1,79	1,93 à 1,92	1,96 à 1,98

Un second échantillon, reçu deux années plus tard, nous a donné les caractéristiques suivantes :

TABLEAU V

N°	Températures de distillation sous 760 mm.	Poids de la fraction	Coefficient de distillation K Solution N/10
1	$161^{\circ}6$ à $163^{\circ}1$	130 gr.	1,934 à 1,950
2	$163^{\circ}1$ à $163^{\circ}2$	58 gr.	1,945 à 1,935
3	$163^{\circ}2$ à $163^{\circ}5$	215 gr.	1,940 à 1,920
4	$163^{\circ}5$ à $163^{\circ}5$	57 gr.	1,963 à 1,970
Résidu		18 gr.	2,200 à 1,960

Aucune des fractions de cet acide ne peut être considérée comme rigoureusement pure, c'est pourquoi nous avons fait la plupart de nos déterminations avec l'acide *Kahlbaum*.

MESURES SOUS LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

1° *Variations de K avec la durée de distillation Détermination de χ .* — Les solutions étendues de cet acide bouillent à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition de l'eau sous la même pression (la courbe d'ébullition des mélanges eau et acide butyrique présente un minimum à 99°4 pour 18,4 % d'acide butyrique), donc, dans le cas de l'emploi de l'enceinte à 100°, la température intérieure est légèrement inférieure à la température extérieure ; il y aura donc une très légère vaporisation de la pellicule liquide répandue sur la paroi du ballon ; cette vaporisation rapproche K de 1 et K étant plus grand que 1, la valeur trouvée diminuera quand augmentera la durée de distillation, mais ces variations sont suffisamment faibles pour que nous puissions ici encore assimiler K et χ .

Ce sera l'inverse, dans le cas où l'atmosphère où se trouve le ballon s'élève à 40° seulement.

TABLEAU VI

L'atmosphère au voisinage du ballon étant de 100°

ACIDE BUTYRIQUE NORMAL N/10 environ

Pression : 760 mm. de Hg à 0 °

Durée de distillation de 100 gr. en minutes	9,0	19,1	20,5	41,2
K	1,924	1,921	1,917	1,920
Erreur maximum sur : K = $10^{-3} \times$	± 2	± 5	± 5	± 5

TABLEAU VII

L'atmosphère au voisinage du ballon étant de 40°

ACIDE BUTYRIQUE NORMAL N/10 environ

Pression : 760 mm. de Hg à 0°

Durée de distillation de 100 gr. en minutes	8,5	17,3	22,7	24,3	54,3	55, 2	319,0
K	1,94	2,025	2,064	2,074	2,233	2,253	2,644
Erreur maximum sur : K = 10 ⁻³ ×	± 5	± 10	± 10	± 10	± 10	± 15	± 15

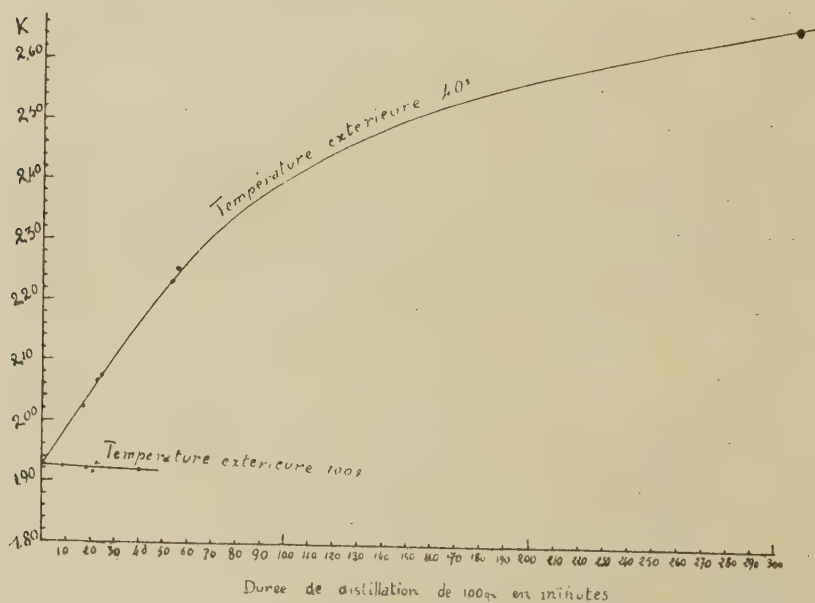


FIG. 7

2° *Variations de χ avec le titre.* — Le tableau ci-contre contient les résultats obtenus dans une série de distillations faites dans les conditions optima avec des solutions de titres très différents.

TABLEAU VIII

ACIDE BUTYRIQUE

VARIATIONS DE K , λ , μ , ν , EN FONCTION DU TITRE

Pression en mm. de Hg	Titres de la solution en millimoles par kg avant et après la distillation	Titre moyen de la solution en millimoles par kilogram.	Coefficients $K = \chi$	χ Entre 10 ⁻³ et ∞	α	$L = \lambda$	$M = \mu$	$N = \nu$
760,1	1,33 à 1,16	1,24	1,735	10	0,047	1,820	1,832	1,830
760,1	1,49 à 1,33	1,41	1,771	10	0,045	1,854	1,854	1,852
760,1	1,73 à 1,49	1,61	1,776	10	0,042	1,853	1,853	1,851
759,8	1,88 à 1,73	1,80	1,802	10	0,039	1,875	1,875	1,873
759,8	5,51 à 4,51	5,02	1,884	5	0,024	1,930	1,930	1,928
759,8	8,20 à 7,06	7,63	1,896	5	0,019	1,932	1,933	1,932
759,8	9,06 à 8,20	8,63	1,900	5	0,018	1,934	1,935	1,933
747,3	12,7 à 9,3	11,0	1,902	5	0,016	1,932	1,933	1,931
747,3	15,60 à 12,70	14,1	1,906	5	0,014	1,933	1,935	1,933
747,3	18,2 à 16,4	17,3	1,920	5	0,013	1,945	1,947	1,945
763	68,6 à 50,6	59,6	1,920	2	0,0070	1,933	1,941	1,939
763	88,7 à 77,7	83,2	1,924	2	0,0059	1,935	1,947	1,943
760	180,2 à 161	170,6	1,915	2	0,0041	1,922	1,948	1,942
761,2	644 à 547	595,5	1,736	2	0,0022	1,739	1,812	1,793
761,2	716 à 644	680	1,686	2	0,0020	1,689	1,763	1,745
761,2	780 à 716	748	1,652	2	0,0019	1,655	1,731	1,711
761,2	837 à 780	808,5	1,618	2	0,0018	1,621	1,700	1,681
761,2	870 à 737	853,5	1,582	2	0,0018	1,584	1,661	1,642
761,2	900 à 870	885	1,576	2	0,0018	1,578	1,655	1,635
761,2	928 à 900	914	1,556	2	0,0018	1,558	1,635	1,615
760,0	2090 à 2090	2090	1,000	1	0,001	1,00	1,00	1,00
759,8	3001 à 3052	3026	0,739	2	0,00099	0,739	0,674	0,687
759,8	3052 à 3186	3119	0,710	2	0,00098	0,710	0,639	0,651
759,8	3322 à 3507	3414	0,662	2	0,00093	0,662	0,575	0,592
759,8	3770 à 4313	4042	0,584	2	0,00087	0,584	0,473	0,496

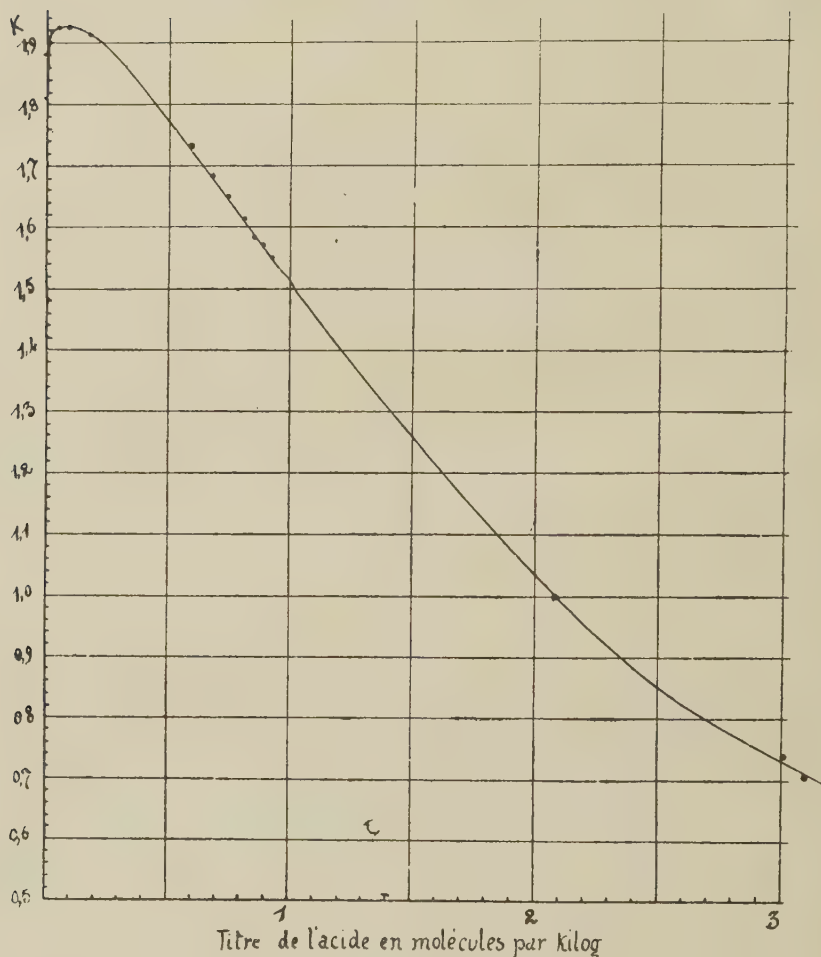


FIG. 8

Constante d'ionisation de l'acide butyrique. — En comparant les valeurs de K obtenues pour diverses concentrations, nous pouvons calculer G , constante d'ionisation de l'acide butyrique à 100° , ainsi que nous l'avons déjà expliqué à propos de l'acide propionique (pages 44 et 45).

TABLEAU VIII *bis*

Les résultats de lignes N°	4 et 12	6 et 12	7 et 12	8 et 12	9 et 12	11 et 12
utilisés pour le calcul de G ont donné les valeurs	$2,1 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-6}$

Soit, en moyenne, $2,6 \times 10^{-6}$; mais, comme nous devons donner la préférence aux résultats des colonnes 2, 3, 4 et 5, étant donné qu'ils ont été obtenus en comparant des valeurs de K déterminées avec une précision convenable, et pour des solutions présentant un écart convenable de concentration, nous pouvons arrondir au chiffre supérieur et adopter 3×10^{-6} pour le calcul de α et λ (voir à propos de la précision de ces déterminations, la thèse de M. JAULMES, page 42).

MESURES SOUS PRESSION RÉDUITE

Variations de K avec la température. — Nous avons enfin déterminé les valeurs du coefficient K sous différentes pressions ; le tableau suivant résume nos expériences.

TABLEAU IX

Tempé- ra- tures d'ébullition	Tempé- ra- tures extérieures	Pressions en mm. de Hg	Titres moyens de la solution en millimoles par kilo	Durée de distillation de 100 gr. en minutes	Coefficients K
21°5	22°	19,5 ± 0,5	90,8	47	0,677
22°	21°	19,5 ± 0,5	87,5	31	0,682
24°	23°	22	95,4	29,6	0,722
27°	24°	25	101,0	28,3	0,810
39°	38°	50	67,2	24,8	0,990
80°	79°5	350	56,8	11,8	1,70
80°6	79°5	365	86,4	10,6	1,73
100°	100°	763	83,2	10,0	1,924

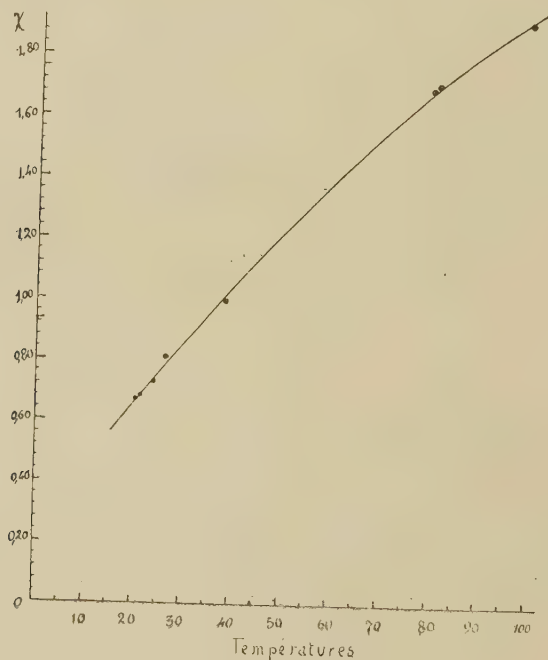


FIG. 9

L'examen du tableau ci-dessus, nous permet d'établir la correction à faire subir au coefficient K, au voisinage de 100°, lorsque la pression varie. En effet :

sous 763 mm. de mercure $K = 1,924$

sous 365 mm. de mercure $K = 1,730$

soit une diminution de 0,194 pour une diminution de pression de 398 mm.

$$\text{Donc pour 1 mm. de mercure } \frac{0,194}{398} = 0,00048$$

et pour un degré de température $0,000,48 \times 27 = 0,0129$.

On remarque donc, qu'il n'y a pas lieu de tenir compte de cette correction pour les variations de la pression atmosphérique d'une journée à l'autre.

CHAPITRE VII

MESURES RELATIVES AU METHYLPROPANOÏQUE (Acide isobutyrique)

D'assez nombreuses déterminations de constantes physiques ont été faites sur l'acide isobutyrique. Les auteurs qui se sont dernièrement occupés de la question sont MM. FAUCON (15) et TIMMERMANS (12), lequel, en 1912, a pour ainsi dire, apporté, là encore, une contribution définitive aux déterminations des constantes physiques de l'acide isobutyrique pur. La température d'ébullition indiquée par cet auteur est de $153^{\circ}35 \pm 0,02$, avec un $dt/dp = 0,32$. Un moyen très précis de contrôler la pureté de l'acide isobutyrique est de mesurer sa température critique de dissolution dans l'eau. Cet acide est, en effet, miscible, en toute proportion, avec l'eau, au-dessus de cette température, pour laquelle un mélange à 35,6 % est opalescent. Pour toute température inférieure, on peut tracer deux courbes, l'une de miscibilité de l'eau dans l'acide, l'autre de miscibilité de l'acide dans l'eau ; et lorsqu'on a un mélange d'eau et d'acide dont la composition est intermédiaire entre les compositions indiquées par ces courbes à une température donnée, le mélange se sépare en deux phases dont la com-

position est précisément donnée par les courbes ; le rapport pondéral entre le poids des phases est donné par la règle bien connue et évidente des moments chimiques. Cette température critique de miscibilité avec l'eau a été déterminée par différents auteurs, et voici les nombres qui ont été obtenus :

(16) SMIRNOFF	23°75
(15) FAUCON	24°7
(17) FRIEDLANDER	25°8
(18) ROTHMUND	24°3
(12) TIMMERMANS	25°6 à 26°4

Remarquons d'ailleurs, qu'une petite quantité d'impureté suffit pour changer considérablement cette température critique; c'est ainsi qu'un mélange à 35,6 % d'acide, qui devient opalescent à 26°, ne devient limpide qu'à 49°, lorsqu'on ajoute 1 % de benzène ; 1 % de sulfure de carbone élève cette température à 44° seulement; 1 % de butyrate d'éthyl à 43° ; 1 % d'acétate d'éthyl à 32° ; au contraire, 1 % d'acide acétique, ajouté à ce mélange, abaisse le point d'apparition du trouble à 18°5; 1 % d'acide butyrique normal à 23°. En somme, un corps non miscible à l'eau, en petite quantité, élève la température d'apparition du trouble, tandis qu'un corps miscible à l'eau, l'abaisse. Mais il ne faudrait pas conclure à la pureté de l'acide isobutyrique, s'il fournit, en solution aqueuse à 35,6 % une température critique de miscibilité avec l'eau égale à celle indiquée par les auteurs précités, parce qu'il pourrait contenir deux impuretés : une miscible à l'eau et l'autre non misci-

(15) FAUCON. — *Ann. de Phys. et de Ch.*, VIII^e série, 19, 70 (1910).

(16) SMIRNOFF. — *Z. f. Ph.* 58, 667 (1907).

(17) FRIEDLANDER. — *Z. f. Ph. Ch.* 38, 611 (1901).

(18) ROTHMUND. — *Zeit. f. Ph. Ch.* 26, 433 (1898).

12) TIMMERMANS. — *Sc. Proceeding of the Royal Dublin Society* v. XIII, 1912, p. 332.

ble, dont les actions se contrebalanceraient. C'est ainsi qu'un premier échantillon de 100 grammes d'acide isobutyrique pur, pour recherches scientifiques n° 600, fourni par la maison *Rhône-Poulenc*, nous a bien donné une température critique de miscibilité avec l'eau égale à 26°. Or, un tel acide, en solution N/10, distillé dans les conditions optima (voir page 24), nous a fourni un coefficient de distillation qui a varié régulièrement de 2,870 à 2,584, pendant que les 9/10 de l'acide distillaient. Ceci nous montre, sans autre critérium, que cet acide est impur ; c'est pourquoi il était indispensable de le purifier par distillation fractionnée. Pour cela, nous nous en sommes procuré une nouvelle quantité chez le même fournisseur. Un tel échantillon en solution aqueuse à 35 gr. 6 %, nous a fourni un mélange qui était trouble jusqu'à la température de 35°, montrant que cet acide n'avait pas la même constitution que le premier échantillon, bien que les étiquettes soient identiques ; nous avons procédé à la rectification de cet acide dans l'appareil n° 1.

Voici les résultats obtenus :

Poids initial d'acide : 250 gr.

TABLEAU X

N°	Températures d'ébullition s/s 760 mm. Hg	Poids de la fraction	Température critique de miscibilité*	Coefficient de distillation sur solution N/10	Observat.
1	102° à 153°9	25 gr.	51°	2,67 à 2,43	Tout l'acide après le dé- part d'une trace d'eau a distillé entre 153°9 et 154°8
2	153°9 à 154°2	50 gr.	33°5		
3	154°2 à 154°2	57 gr.	31°5	2,76 à 2,67	
4	154°2 à 154°4	60 gr.	28°5	2,80 à 2,71	
5	154°4 à 154°6	25 gr.	29°7	2,82 à 2,77	
6	154°6 à 154°8	10 gr.	29°		
Résidu		20 gr.	33°	2,79 à 2,74	

(*) Les mélanges sont au titre de 36,5 %, et nous avons noté la température d'apparition de l'opalescence lorsque nous avons fait refroidir lentement le mélange.

Les impuretés qui peuvent être contenues dans cet acide sont : des acides gras inférieurs, qui abaissent le point critique de miscibilité et qui distillent au début, des homologues supérieurs, à chaîne normale ou ramifiée, qui distillent à la fin, ou qui resteront dans le résidu, ces corps élèveront la température critique de miscibilité avec l'eau ; ou bien de l'acide butyrique normal, ce qui est très probable, qui distillera après l'acide isobutyrique et qui abaissera la température de miscibilité critique ; à moins que l'impureté ne soit pas un acide, mais un esther, un alcool, un aldéhyde, qui, alors, élèveront le point critique de miscibilité, tout en distillant avant l'acide isobutyrique, ou, plus exactement, principalement dans les premières fractions. Enfin, il peut y avoir plusieurs impuretés, ce qui est plus probable, et qui rend le problème pratiquement insoluble lorsqu'on s'adresse à la distillation fractionnée et que l'on a une quantité trop faible d'acide.

Nous pensons qu'il y a, en effet, plusieurs impuretés dans cet acide, car une impureté volatile et peu miscible a distillé au début, ainsi que le montrent les températures critiques de miscibilité et les températures d'ébullition des fractions ; cette impureté paraît être principalement un esther, puisque la première fraction contenait 1,5 % d'esther, exprimé en acide butyrique. D'autre part, il semble qu'il y ait un homologue supérieur, puisque le résidu a une température critique de miscibilité supérieure à la dernière fraction.

D'après la température d'ébullition et d'après la température critique de miscibilité, la meilleure des fractions serait la fraction n° 4, mais nous n'en sommes pas absolument sûrs ; il est quand même certain que les fractions 3, 4, 5, sont assez peu différentes, mais la pureté de cet acide n'est pas suffisante ; c'est pourquoi nous avons cherché à

poursuivre ultérieurement la purification par une autre méthode.

Auparavant, nous avons étudié un échantillon d'acide isobutyrique *Kahlbaum*, qui s'est révélé au moins aussi impur que l'acide *Rhône-Poulenc* ; sa température critique de miscibilité était de 35°6.

Voici les résultats de la distillation :

Poids initial d'acide : 210 grammes.

TABLEAU XI

N°	Températures d'ébullition s/s 760 mm. Hg	Poids de la fraction	Température critiques de miscibilité	Coefficient de distillation en solution N/10
1	99° à 154°1	31 gr.	65°	2,63 à 2,35
2	154°1 à 154°3	42 gr.	34°	2,72 à 2,64
3	154°3 à 154°5	47 gr.	32°	2,77 à 2,67
4	154°5 à 155°	55 gr.	30°	2,75 à 2,64
5	155° à 155°2	5 gr.	28°7	2,72 à 2,68
Résidu		26 gr.	29°8	2,67 à 2,55

On voit que ces deux acides, dont les différentes fractions n'ont pas distillé aux mêmes températures, ne donnent pas les mêmes points critiques de miscibilité ni le même coefficient de distillation en solution aqueuse décimale.

Au cas où l'impureté de l'acide *Kahlbaum* aurait été un ester, ou une substance non acide, nous avons traité les fractions 1 et 4 de cet acide de la façon suivante : nous l'avons saturé par un excès de soude, et cette liqueur alcaline, d'isobutyrate de soude, a été soumise à un courant de vapeur d'eau pendant 3 heures, le distillat avait une réaction neutre, était limpide et non odorant. La liqueur alcaline a été additionnée d'acide tartrique et distillée dans

un appareil à petite colonne. L'acide n° 1 ainsi purifié, avait un coefficient de distillation, dans les conditions optima, de 2,68 à 2,52, au lieu de 2,63 à 2,35, avant cette purification ; il semble bien qu'une certaine quantité d'acide gras inférieur, avait été ainsi éliminée ; l'acide n° 4 nous a donné un coefficient de distillation variant entre 2,77 à 2,58, au lieu de 2,75 à 2,64.

Nous avons repris, par une méthode semblable, la fraction n° 4 de l'acide *Poulenc*, avec une légère variante dans la technique. L'acide, après sa libération de son sel de soude par l'acide tartrique, a été rectifié dans l'appareil n° 1 (page 16) ; dans ces conditions, le liquide le plus volatil qui arrive au sommet de la colonne, à partir d'une solution relativement diluée d'acide isobutyrique, est le mélange azéotropique d'eau et d'acide isobutyrique à 30,4 %, bouillant à 98°6. Le liquide distillé a été partagé en deux fractions ; la première a été uniquement constituée par le mélange azéotropique, la seconde a passé entre 98°6 et 100°, la liqueur passant à ce moment-là n'étant plus que très légèrement acide.

La première fraction, abandonnée à 18°, s'est partagée en deux couches ; les compositions de ces deux couches ont été les suivantes :

couche huileuse supérieure	65,3 % d'acide
couche aqueuse inférieure	19,6 % d'acide

En mélangeant des proportions convenables de ces deux liquides, nous avons obtenu 10 grammes de mélange à 35,6 %, composition du mélange critique, ce mélange était trouble jusqu'à 25°3 et devenait tout à fait limpide à 26°7 ; entre ces deux températures, il montrait une coloration bleutée, d'autant plus faible que l'on se rapprochait davantage de 26°5. Par ce caractère, cet acide est donc probablement pur et se rapproche de l'acide de TIMMERMANS.

Chacune de ces couches, obtenues à 18° , et la deuxième fraction, ont été diluées avec l'eau, de manière à avoir une solution décinormale, et distillées dans les conditions optima. La couche huileuse a fourni un coefficient de distillation variant très peu : de 2,808 à 2,795 ; la couche inférieure aqueuse a donné un coefficient de 2,801 à 2,757. La deuxième fraction a donné, pour ce même coefficient, une valeur de 2,746 à 2,691, nettement plus faible que chacune des deux autres, montrant qu'une certaine quantité d'acide moins volatil, avec la vapeur d'eau, que l'acide isobutyrique, passait lentement avec celle-ci à la fin de la rectification sous colonne.

Si nous considérons que le mélange azéotropique a été obtenu par une distillation à l'aide d'une colonne très puissante, nous pouvons penser que ce mélange est binaire (eau + acide isobutyrique). D'ailleurs, le fait qu'il s'est séparé en deux couches, qui ont donné sensiblement les mêmes coefficients de distillation, contrôle cette opinion, car il est *très probable qu'une* impureté se serait partagée *inégalement* entre les couches huileuses et aqueuses, de sorte que nous pouvons dire qu'en solution normale décinormale et plus faible, jusqu'à N/50, le coefficient K de distillation est égal à $2,80 \pm 0,01$.

La quantité d'acide pur ainsi préparé était malheureusement insuffisante pour effectuer toutes les mesures faites sur les homologues de cet acide.

Si nous admettons que la constante d'ionisation de l'acide isobutyrique est du même ordre de grandeur que celle de l'acide à chaîne droite, nous pouvons écrire que la constante de volatilité de l'acide isobutyrique non dissocié est de $2,82 \pm 0,01$.

Cela est un résultat important et suffisant.

CHAPITRE VIII

MESURES RELATIVES
AU PENTANOÏQUE
(Acide valérique normal)

PURIFICATION DE L'ACIDE. — Un premier échantillon de 100 gr. d'acide, nous a été fourni par la maison *Rhône-Poulenc*, sous le nom d'acide valérianique normal, pour recherches. Un tel acide, soumis à l'analyse acidimétrique, contenait 83,4 % d'acide valérique et une quantité d'esther correspondant à 4,6 % en acide valérique. Pourtant une solution normale décime de cet acide, distillée dans les conditions déjà décrites, nous a donné un coefficient de distillation peu variable, pendant le cours de l'opération, puisqu'il passait de 2,69 à 2,57, alors que les 9/10 de l'acide avaient distillé. Ceci montre que l'impureté qui s'y trouve n'est probablement pas un acide étranger, d'ailleurs cet acide a été préparé par synthèse.

Notre travail a donc consisté à débarrasser l'acide des composés non acides qu'il contenait. Pour cela, nous l'avons

saturé par un excès connu de soude et nous avons fait passer un courant de vapeur d'eau dans la solution ainsi alcalinisée. Nous avons constaté que le distillat ainsi obtenu possédait une réaction alcaline, et qu'il donnait une coloration jaune, par addition de réactif de NESSLER, indiquant que l'acide contenait de l'ammoniaque ou une amine. Une petite quantité d'un corps huileux s'est séparée du liquide distillé et nous n'avons pas su l'identifier ; nous avons poursuivi l'entraînement par la vapeur d'eau jusqu'à ce que le distillat soit neutre au tournesol et que le réactif de NESSLER ne donne plus de coloration. Il nous a fallu distiller environ trois litres pour obtenir ce résultat (durée de distillation : 8 heures). Le volume, dans le ballon, soumis à l'action de la vapeur, était d'environ 600 cm³ et était maintenu constant à l'aide d'un chauffage approprié. Après refroidissement de cette solution alcaline, nous l'avons placée dans le ballon de l'appareil à rectifier du plus grand modèle n° 1, nous l'avons additionnée d'une quantité d'acide tartrique plus que suffisante pour saturer toute la soude qui neutralisait l'acide valérique, et nous avons ajouté environ 100 cm³ d'eau pour obtenir une solution limpide. La distillation a été menée assez lentement (durée 1 heure 30 pour 500 cc.), le liquide qui distillait, passait à la température de 98°9, sous 760 millimètres de mercure, et contenait 12,45 % d'acide valérique. Le coefficient de distillation d'une solution normale décime, faite avec cet acide, s'est élevé à 2,705, pour diminuer seulement jusqu'à 2,687 à la fin de la distillation, lorsque les 8/9 de l'acide avaient distillé, montrant ainsi que l'acide était suffisamment pur. Néanmoins, pour plus de sûreté, nous nous sommes procuré une petite quantité d'acide valérique normal *Kahlbaum*, pour usages scientifiques ; cet acide, sans aucune rectification préalable, a distillé en solution normale décime, suivant un coefficient variant de 2,720 à 2,700. Ces

deux acides sont donc très voisins, et il est extrêmement probable que l'acide valérique normal en solution normale décime a un coefficient s'élevant à 2,70, dans le cas de la distillation dans les conditions optima.

Il est regrettable que nous n'ayons pas comparé les constantes physiques de l'acide que nous avons utilisé avec les constantes physiques qui ont été publiées par d'autres auteurs (14), mais l'acide valérique normal est un corps très cher (4.000 francs le kilo), nous n'avons pu nous en procurer que de petites quantités (5 grammes pour l'acide *Kahlbaum*), dont il est difficile d'extraire l'acide rigoureusement anhydre nécessaire pour la détermination de la densité ; et, d'autre part, les constantes physiques que nous avons trouvées dans les ouvrages, sont très divergentes, le choix de la meilleure est difficile, et la contribution définitive, qui a été apportée par M. TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND (14), a paru dans le *Journal de Chimie-Physique*, un mois après la fin de nos expériences ; nous n'avons pas pu les recommencer, vu le prix élevé de cet acide.

MESURE DE LA MISCIBILITÉ DE L'ACIDE VALÉRIQUE NORMAL AVEC L'EAU.

Pour effectuer ces recherches, nous avons opéré exactement comme nous l'indiquons dans notre troisième chapitre. Nous avons fait des déterminations à 0°, à la température du laboratoire et à chaud.

A 25°, nous avons fait trois expériences comportant trois titrages chacune, dont voici les moyennes :

37 gr. 75 0/00 37 gr. 44 0/00 37 gr. 58 0/00

(14) M. TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND. — Journ. chim. phys., t. 29, n° 10, page 550.

Donc, à 25°, la miscibilité de l'acide valérianique normal a été trouvée égale à : 37 gr. 59 0/00.

A 0°, nous avons fait cinq expériences, qui nous ont donné :

34 gr. 27 0/00 34 gr. 20 0/00 34 gr. 26 0/00
34 gr. 13 0/00 34 gr. 19 0/00

Ainsi à 0°, nous avons trouvé une miscibilité de :

34 gr. 21 0/00

A chaud, nous avons opéré à 82°, et nous avons fait deux expériences qui nous ont donné des résultats très concordants.

Nous détaillons ici les trois titrages de chaque expérience.

TABLEAU XII

Poids de solution en grammes	NaOH N/2 versée en cm ³	Miscibilités par litre de solution
7,80	7,80	51 gr.
12,15	12,15	51 gr.
39,60	39,60	51 gr.
17,70	17,70	51 gr.
15,95	16	51 gr.
31,40	31,40	51 gr.

Ainsi donc, la solubilité de l'acide valérique normal dans l'eau est :

34 gr. 21 à 0° ; 37 gr. 59 à 25° ; 51 gr. à 82°, pour 1.000 gr. de solution. *

(*) BEILSTEIN. *Handsbuch von organische Chemie*, 3^e Auflage, 1893, indique, p. 426, que la miscibilité à l'eau du pentanoïque est, à 16°, de 1/27, soit 37 gr. 0/00.

MESURES SOUS LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

1° *Variations de K en fonction de la durée de distillation.*
Mesure du coefficient χ .

TABLEAU XIII

L'atmosphère au voisinage du ballon étant de 100°

ACIDE VALERIQUE NORMAL N/20 environ

Pression 760 mm. Hg à 0°

Durée de distillation de 100 gr. en minutes	8,0	13,2	16,0	22,3	30,7
K	2,700	2,723	2,749	2,744	2,755
Erreur maximum sur K = $10^{-3} \times$	± 5	± 10	± 10	± 10	± 10

TABLEAU XIV

L'atmosphère au voisinage du ballon étant de 40°

ACIDE VALERIQUE NORMAL N/20 environ

Pression 760 mm. Hg à 0°

Durée de distillation de 100 gr. en minutes	26,3	30,6	85,0	1250,0
K	2,992	3,058	3,574	4,800
Erreur maximum sur K = $10^{-3} \times$	± 10	± 10	± 10	± 10

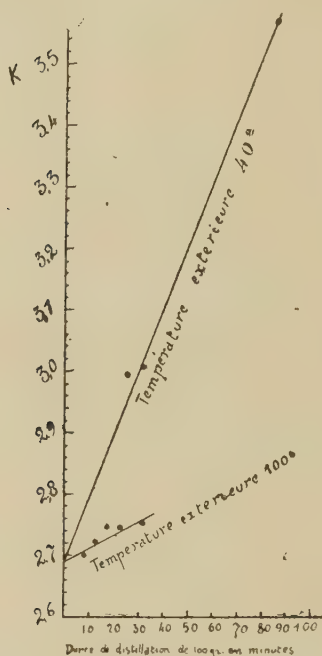


FIG. 10

L'extrapolation nous donne, pour la valeur de χ d'une solution N/20, la valeur de $2,685 \pm 0,005$.

2° *Variations de K avec le titre.* — Dans le tableau XV, nous avons noté les valeurs des différents coefficients K, obtenus en distillant des solutions de titres divers, dans l'enceinte à 100°, avec une durée de distillation de 8 minutes par 100 grammes.

Pour passer de K au χ réel, il faudrait diminuer toutes ces valeurs de 0,015; il n'est pas nécessaire de faire cette correction pour les calculs suivants, où nous comparons les unes aux autres les valeurs de χ .

TABLEAU XV
ACIDE VALERIQUE NORMAL
VARIATIONS DE K, λ , μ , ν , EN FONCTION DU TITRE

Pressions en mm. de Hg à 0°	Titres de la solution en millimoles par kg avant et après la distillation	Titre moyen de la solution en millimoles par kilogr.	K	Ecart sur $\times 10^{-3}$	K ramené à 760°	α	M	L	N
762,7	1,10 à 0,82	0,96	2,384	20	2,383	0,036	2,471	2,471	2,470
762,7	1,30 à 1,10	1,20	2,610	10	2,609	0,030	2,698	2,698	2,695
762,7	1,55 à 1,30	1,42	2,634	10	2,633	0,030	2,714	2,714	2,711
762,7	1,78 à 1,55	1,66	2,645	10	2,644	0,027	2,717	2,717	2,714
765,5	5,11 à 3,85	4,48	2,659	5	2,656	0,017	2,680	2,680	2,677
765,5	6,42 à 5,11	5,76	2,672	5	2,669	0,014	2,706	2,706	2,705
765,5	7,26 à 6,42	6,84	2,680	5	2,677	0,013	2,712	2,712	2,711
765,5	9,07 à 7,26	8,16	2,701	5	2,698	0,012	2,714	2,714	2,711
766,8	10,73 à 7,44	9,08	2,688	5	2,684	0,015	2,730	2,732	2,729
762,9	44,36 à 27,09	38,07	2,687	5	2,686	0,0056	2,715	2,717	2,714
762,9	55,95 à 40,36	47,65	2,698	5	2,697	0,0050	2,701	2,711	2,705
762,9	65,00 à 54,95	59,97	2,710	5	2,709	0,0045	2,710	2,731	2,725
762,9	75,70 à 65,00	70,35	2,701	5	2,709	0,0041	2,721	2,748	2,742
758,1	87,00 à 75,70	81,35	2,697	5	2,698	0,0038	2,720	2,752	2,743
758,1	93,40 à 81	87,2	2,697	5	2,698	0,0037	2,708	2,745	2,736
761,2	149,80 à 112,4	131,1	2,679	5	2,698	0,0030	2,708	2,748	2,739
761,2	181,0 à 149,8	165,4	2,597	5	2,597	0,0027	2,687	2,748	2,736
761,2	211,9 à 181,0	198,5	2,568	5	2,568	0,0024	2,604	2,676	2,659
761,2	249,4 à 211,9	230,6	2,521	5	2,521	0,0023	2,574	2,642	2,658
761,2	269,2 à 249,4	259,3	2,491	5	2,491	0,0021	2,526	2,621	2,602
761,2	290,3 à 269,2	279,7	2,468	5	2,468	0,0020	2,496	2,600	2,579
761,2	309,5 à 290,3	299,9	2,431	5	2,431	0,0020	2,472	2,585	2,561
761,2	334,1 à 309,5	321,8	2,417	5	2,417	0,0019	2,435	2,549	2,526
761,2							2,421	2,542	2,517

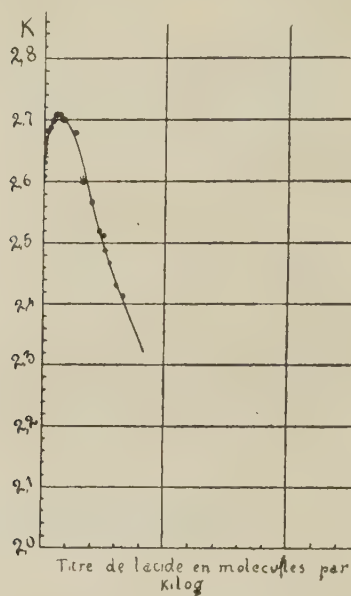


FIG. 11

Calcul de la constante d'ionisation. — En opérant comme pour les acides propionique et butyrique nous avons pu calculer G, constante d'ionisation du pentanoïque.

TABLEAU XV bis

Les résult. des lignes N°	2 et 11	3 et 11	4 et 11	5 et 11	6 et 11	7 et 11
utilisés pour le calcul de G ont donné les valeurs	$1,7 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-6}$	$0,9 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$0,8 \times 10^{-6}$

En comparant les valeurs de K des lignes 2, 3, 4, 5, 6 et 7, avec la valeur de la ligne 10 du tableau XV, nous avons obtenu le tableau ci-dessus, La moyenne de G ainsi déterminée est de $1,2 \times 10^{-6}$.

MESURES SOUS PRESSION RÉDUITE

Variations de K avec la température. — Afin de mesurer, pour cet acide, la variation apportée à la constante de volatilité, par les variations de la pression atmosphérique, nous avons effectué une distillation de la solution normale décimale d'acide valérique, sous pression réduite : Pression intérieure 346 millimètres, température d'ébullition mesurée $79^{\circ}8$, température extérieure au voisinage du ballon 79° , titres de la solution en millimoles par litre 37,75 à 23,50, titre moyen 30,62, durée de distillation de 100 gr. 15 minutes 4, coefficient K mesuré 2,34. Une autre distillation faite dans les mêmes conditions, avec une solution dont le titre est passé de 23,50 à 10,30, titre moyen 16,90, nous a conduit à la valeur de 2,28 pour le coefficient K . Ces deux distillations ont été faites en recueillant, après une première fraction de faible volume (50 cm^3) de mise en équilibre, un distillat d'environ 110 cm^3 à partir de 350 cm^3 de liquide. Etant donné que la température intérieure est sensiblement égale à la température extérieure, cette valeur peut être superposée sans erreur importante, avec la constante de volatilité de l'acide, dans ces conditions.

L'examen du tableau montre que, pour un acide ayant sensiblement même concentration $K = \chi$ à 100° s'élève à 2,69 ; pour une élévation de température de 20° K augmente de 0,35, pour 1° $0,35/20 = 0,0175$, et pour une variation de 1 millimètre de mercure K variera de 0,00065. Il faut donc une variation d'au moins 15 millimètres de mercure pour que la 2^e décimale de K en soit affectée.

Toutes les mesures du tableau ont été corrigées de façon convenable grâce à cette remarque.

CHAPITRE IX

MESURES RELATIVES
AU METHYL² BUTANOÏQUE⁴
(Acide isovalérique)

PURIFICATION DE L'ACIDE. — Un premier échantillon d'acide isovalérique pour usage pharmaceutique, d'origine indéterminée, a été rectifié et la portion distillant aux alentours de 175° ($\pm 1^{\circ}$) a été recueillie. Soumise à la distillation en solution aqueuse décinormale, le coefficient de distillation, dans les conditions optima, a diminué régulièrement de 3,50 à 2,78, montrant d'une façon certaine qu'un tel acide était très impur ; c'est pourquoi nous nous sommes procuré de l'acide isovalérique *Rhône-Poulenc*. La constante de distillation K de cet acide brut a été très peu variable pendant le cours de la distillation des 6/7 de l'acide, cette constante a oscillé entre 3,492 et 3,519, cet acide était donc relativement pur. Nous l'avons quand même

me rectifié dans l'appareil à colonne grand modèle n° 1 ; le tableau suivant représente les caractéristiques de chaque fraction.

Poids initial de l'acide : 375 grammes.

TABLEAU XVI

N°	Températures de distillation sous 760 mm.	Poids de la fraction	Coefficients K sur solution N/10
1	99° à 175°2	22 gr.	3,45 à 3,10
2	175°2 à 175°6	45 gr.	3,48 à 3,20
3	175°6 à 176°0	143 gr.	3,50 à 3,38
4	176°0 à 176°0	125 gr.	3,53 à 3,48
Résidu		33 gr.	3,54 à 3,48

Il est assez remarquable de voir que la 4^e fraction a distillé à une température rigoureusement constante et qui n'est que de cinq dixièmes de degré inférieur à la température d'ébullition, de 176°5, indiquée par TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND, dans une publication postérieure à nos expériences. La densité, à 20°, rapportée à l'eau à 4°, de ce liquide, a été trouvée égale à $0,9214 \pm 0,0002$, et plus faible que celle indiquée à la même température par TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND (14), qui s'élève à $0,92631 \pm 0,0001$. Ces auteurs, ayant trouvé, pour leur acide isovalérique, une densité un peu plus faible que celle qui a été indiquée par leurs prédécesseurs, en avaient conclu que ces derniers avaient employé un acide contenant une certaine quantité d'acide normal ; or l'acide que nous avons employé a une densité plus faible, et un point d'ébullition plus faible, que ceux indiqués par TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND, aussi on pourrait se demander si ces

(14) M. TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND. — Journ. chim. phys., t. 29, n° 10, page 550.

derniers savants ont réellement opéré sur un corps pur, car tous les isomères de l'acide isovalérique et ses homologues inférieurs, ont une densité supérieure à celle que nous avons trouvée pour notre acide isovalérique et les homologues supérieurs ont un point d'ébullition plus élevé. Il ne semble pas qu'il y ait dans cet acide un homologue supérieur ou inférieur ou une substance non acide, puisque le titre acidimétrique de notre échantillon a été trouvé, égal à 100,3 % (précision $\pm 0,5$ %).

MESURE DE LA MISCIBILITÉ DE L'ACIDE ISOVALÉRIQUE

AVEC L'EAU

Nous avons opéré comme pour l'acide valérique normal.

A 0°, nous avons fait trois expériences, qui nous ont donné les résultats suivants :

1 ^e expérience :	20 gr. 48 0/00	20 gr. 50 0/00	20 gr. 57 0/00
2 ^e expérience :	20 gr. 47 0/00	20 gr. 43 0/00	20 gr. 73 0/00
3 ^e expérience :	20 gr. 60 0/00	20 gr. 48 0/00	20 gr. 70 0/00

Faisant la moyenne, nous trouvons une miscibilité égale à 20 gr. 55 0/00 à 0°.

A 21°, nous avons fait deux expériences, dont voici les résultats :

1 ^e expérience :	47 gr. 85 0/00	45 gr. 72 0/00	46 gr. 33 0/00
2 ^e expérience :	45 gr. 74 0/00	47 gr. 43 0/00	47 gr. 20 0/00

Soit, en moyenne, 46 gr. 71 0/00.

Enfin, à 87°, nous avons fait deux expériences, l'une de deux fractions, l'autre de trois.

1 ^e expérience :	57 gr. 67 0/00	57 gr. 75 0/00
2 ^e expérience :	58 gr. 54 0/00	58 gr. 50 0/00

Donc, en moyenne, nous trouvons une miscibilité égale à 58 gr. 03 0/00 à 87°.

Ainsi, la solubilité de l'acide isovalérique est :

à 0° de 20 gr. 55
 à 21° elle est de 46 gr. 71
 et à 87°, elle est de 58 gr. 03

(pour 1.000 gr. de
 solution (*))

MESURES SOUS LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

1° *Variations de K en fonction de la durée de distillation.*
Mesure du coefficient χ

TABLEAU XVII

L'atmosphère au voisinage du ballon étant de 100°

ACIDE ISOVALERIQUE N/20 ENVIRON

Pression 760 mm. Hg à 0°

Durée de distillation de 100 gr. en minutes	11,3	14,8	28,5	43,3	47,0	54,4	63,0
K	3,530	3,515	3,491	3,506	3,471	3,479	3,495
Erreur maximum sur $K = 10^{-3} \times$	± 5	± 5	± 10	± 10	± 10	± 10	± 10

TABLEAU XVIII

L'atmosphère au voisinage du ballon étant de 40°.

ACIDE ISOVALERIQUE N/20 ENVIRON

Pression 760 mm. Hg à 0°

Durée de distillation de 100 gr. en minutes	15,8	17,1	18,5	21,5	33,2	213,5
K	3,731	3,770	3,803	3,801	4,251	6,715
Erreur maximum sur $K = 10^{-3} \times$	± 5	± 5	± 5	± 10	± 10	± 10

(*) BEILSTEIN indique, *loc. cit.*, p. 426, que la solubilité de l'acide isovalérique dans l'eau est, à 20°, de 7 parties pour 23,6 parties d'eau, soit 40,7 gr. pour 1.000 gr. de solution.

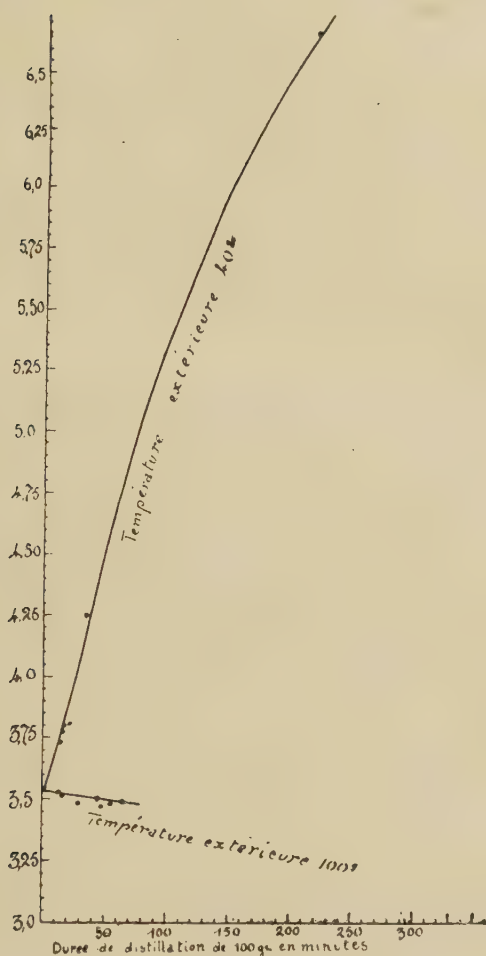


FIG. 12

2°. *Variations de χ avec le titre.* — Le tableau XIX résume toutes nos déterminations.

Calcul de la constante d'ionisation — En opérant comme précédemment (pages 45 et 52) nous avons évalué la grandeur de la constante d'ionisation de l'acide isovalérique.

TABLEAU XIX
ACIDE ISOVALERIQUE

Variations de K, λ , μ et ν en fonction du titre

Pression en mm. de Hg à 0°	Titres de la solution avant et après la distillation	Titre moyen de la solution par kilogr.	K = χ	Erreur sur K $\equiv 10^{-3} \chi$	K ramené à 760°	α	$\lambda = L$	$\mu = M$	$\nu = N$
755,5	0,82 à	0,74	3,144	20	3,148	0,098	3,490	3,490	3,490
755,5	0,99 à	0,90	3,163	20	3,167	0,089	3,476	3,476	3,475
755,5	1,19 à	1,09	3,201	20	3,205	0,082	3,600	3,600	3,599
755,5	1,52 à	1,46	3,270	20	3,274	0,073	3,531	3,531	3,530
754,7	2,59 à	2,15	3,375	10	3,380	0,060	3,595	3,595	3,593
754,7	4,95 à	4,32	3,415	10	3,420	0,042	3,569	3,572	3,570
754,7	5,93 à	5,44	3,464	10	3,469	0,038	3,606	3,609	3,607
754,7	8,04 à	7,51	3,475	10	3,480	0,033	3,598	3,601	3,599
754,2	14,96 à	12,60	3,520	5	3,526	0,025	3,616	3,626	3,623
754,2	27,7 à	24,1	3,527	5	3,533	0,019	3,601	3,629	3,624
754,2	43,0 à	40,3	3,529	5	3,535	0,014	3,585	3,620	3,612
754,3	51,9 à	46,7	3,520	5	3,526	0,012	3,568	3,610	3,600
754,3	63,6 à	57,7	3,517	5	3,523	0,011	3,562	3,615	3,604
754,3	71,5 à	67,6	3,516	5	3,522	0,0108	3,560	3,624	3,612
754,3	80,6 à	76,1	3,517	5	3,523	0,0101	3,558	3,629	3,615
754,3	89,0 à	84,8	3,533	5	3,539	0,0096	3,573	3,651	3,636
767,5	176,1 à	151,3	3,430	5	3,422	0,0072	3,446	3,580	3,554
767,5	234,1 à	205,2	3,390	5	3,382	0,0062	3,403	3,586	3,551
767,5	276,6 à	255,4	3,335	5	3,327	0,0053	3,344	3,527	3,482
767,5	317,9 à	297,2	3,273	5	3,265	0,0051	3,281	3,530	3,481
767,5	362,6 à	340,2	3,223	5	3,215	0,0048	3,230	3,501	3,446
767,5	389,1 à	375,9	3,166	5	3,158	0,0046	3,172	3,466	3,404

TABLEAU XIX *bis*

Les résult. des lignes N°	2 et 11	4 et 11	5 et 11	6 et 11	7 et 11	8 et 11
utilisés pour le calcul de G ont donné les valeurs	$12,9 \times 10^{-6}$	$11,6 \times 10^{-6}$	$6,7 \times 10^{-6}$	$9,6 \times 10^{-6}$	$4,6 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-6}$

La valeur moyenne 8×10^{-6} a été adoptée pour le calcul de α et λ , dans le tableau XIX.

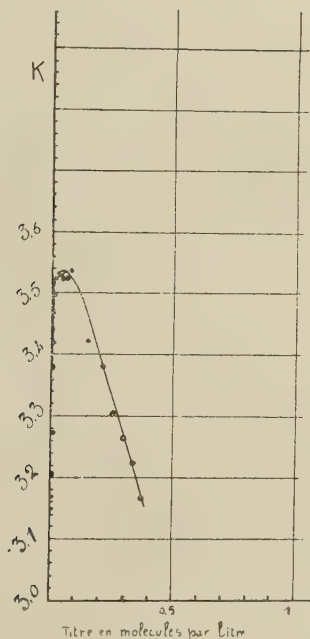


FIG. 13

MESURES SOUS PRESSION RÉDUITE

Variations de K avec la température. — Nous donnons dans le tableau XX les résultats obtenus en faisant varier la pression et, partant, la température d'ébullition des solutions environ N/20 d'acide isovalérique qui ont été utilisées.

TABLEAU XX

Températ. d'ébullition	Températ. extérieure	Pressions en mm. de Hg	Titre moyen de la solution par kilogr.	Durée de distillation de 100 gr. en minutes	Coefficients K	
21°75	21°	19	43	49,5	1,17	± 0,02
21°75	23°	19	42	55,5	1,12	± 0,02
22°	23°	19	41	30,0	1,19	± 0,02
39°	38°	52	47	35,0	1,68	± 0,02
39°	38°	52	40	34,4	1,64	± 0,02
79°8	78°5	350	28	11,5	2,90	± 0,02
100°	100°	754	24,1	10,0	3,527	± 0,005

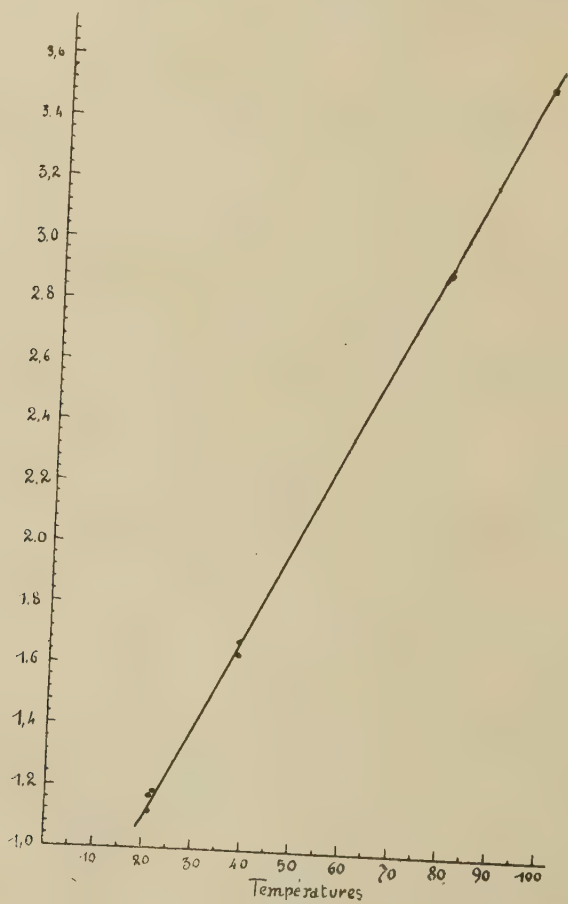


FIG. 14

Grâce aux deux derniers groupes de résultats (79°8 et 100°), nous pouvons établir pour K et χ la règle de correction de température au voisinage de 100° :

$$\text{A } 100^{\circ} \text{ K} = 3,527$$

$$\text{A } 79^{\circ}8 \text{ K} = 2,900$$

Pour une diminution de 20°2 K diminue de 0,627

Pour une diminution de 1°, K diminue de 0,031

soit, pour un millimètre de dépression, une diminution de 0,0011.

Nous avons tenu compte des variations de pression dans notre tableau XIX et nous avons ramené à 760 mm. de Hg les valeurs de K qui y sont indiquées.

CHAPITRE X

**MESURES RELATIVES
A L'HEXANOÏQUE****(Acide caproïque normal)**

Au sujet de l'acide caproïque normal la littérature n'est pas très riche ; nous trouvons dans l'ouvrage complet de BEILSTEIN (*Handsbuch von organische chemie*, 3 Auflage 1893, p. 431), que l'acide caproïque distille à 205°, sous 746 millimètres de mercure (on indique aussi 204°5 à 205°, sous 738,5 mm Hg).

M. TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND n'ont pas étudié cet acide, de sorte que nous ne pouvons nous rapporter aux travaux de ces distingués physico-chimistes.

L'acide caproïque normal, que nous nous sommes procuré chez *Rhône-Poulenc*, a été rectifié dans l'appareil à colonne n° 2. Voici les résultats de cette opération.

Poids initial d'acide : 90 grammes,

TABLEAU XXI

N°	Températures de distillation sous 760 mm. Hg à 0°	Poids de la fraction	Coeffic. K sur solution N/10
1	202°2 à 205°9	4 gr.	
2	205°9 à 206°3	39 gr.	4,10 à 3,95
3	206°3 à 208°2	38 gr.	4,03 à 4,25
Résidu		6 gr.	4,16 à 4,30

Les tables n'indiquent pas de dt/dp pour cet acide. Pourtant puisque pour :

l'acide propionique le $dt/dp = 0,43$,

l'acide butyrique normal, $dt/dp = 0,45$,

l'acide valérique normal $dt/dp = 0,47$,

nous pouvons penser que, pour l'acide caproïque normal, le $dt/dp = 0,49$, c'est-à-dire qu'une élévation de 1 centimètre de mercure élève le point d'ébullition de 0,5 en chiffre rond. D'après cela, ce serait la fraction n° 2 qui se rapprocherait le plus de l'acide dont la description est rapportée par BEILSTEIN. C'est sur cet acide que nous avons effectué toute nos déterminations. Malgré cela, nous ne pouvons avoir une confiance absolue sur nos chiffres, car l'acide caproïque, fourni par la maison de produits chimiques, contenait des acides gras supérieurs qui n'ont pu être éliminés complètement de l'acide n° 2, malgré l'emploi d'une colonne efficace.

Aussi, nous sommes-nous procuré une petite quantité d'acide caproïque normal, pour usages scientifiques, de *Kahlbaum*. Cet acide distillé, sans rectification préalable, en solution N/15 environ, nous a donné un coefficient de distillation qui restait toujours voisin de $3,90 \pm 0,05$, lorsque l'on distillait les 9/10 de l'acide, montrant que cet acide était, sans doute, exempt d'autres acides gras volatils.

MISCIBILITÉ DE L'ACIDE CAPROIQUE AVEC L'EAU

En opérant comme nous l'avons déjà indiqué, nous avons trouvé les résultats suivants :

à 0°, la solubilité est de : 8 gr. 97

à 19°5, la solubilité est de : 9 gr. 66

à 82°, la solubilité est de : 12 gr. 03

pour 1.000 grammes de solution.

MESURES SOUS LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

1° *Variations de K en fonction de la durée de distillation, mesure du coefficient χ .*

TABLEAU XXII

L'atmosphère au voisinage du ballon étant de 100°

ACIDE CAPROIQUE NORMAL N/50 environ

Pression 760 mm. Hg à 0°

Durée de distillation de 100 gr. en minutes	10	13,8	20,	55,	60,
K	3,98	4,05	4,01	3,99	3,95
Erreur max. sur K	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

TABLEAU XXIII

L'atmosphère au voisinage du ballon étant de 40°

ACIDE CAPROIQUE NORMAL N/50 environ

Pression 760 mm. Hg à 0°

Durée de distillation de 100 gr. en minutes	18,1	21,	39,2	706,	1070,
K	4,38	4,47	4,83	8,17	9,22
Erreur maximum sur K	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

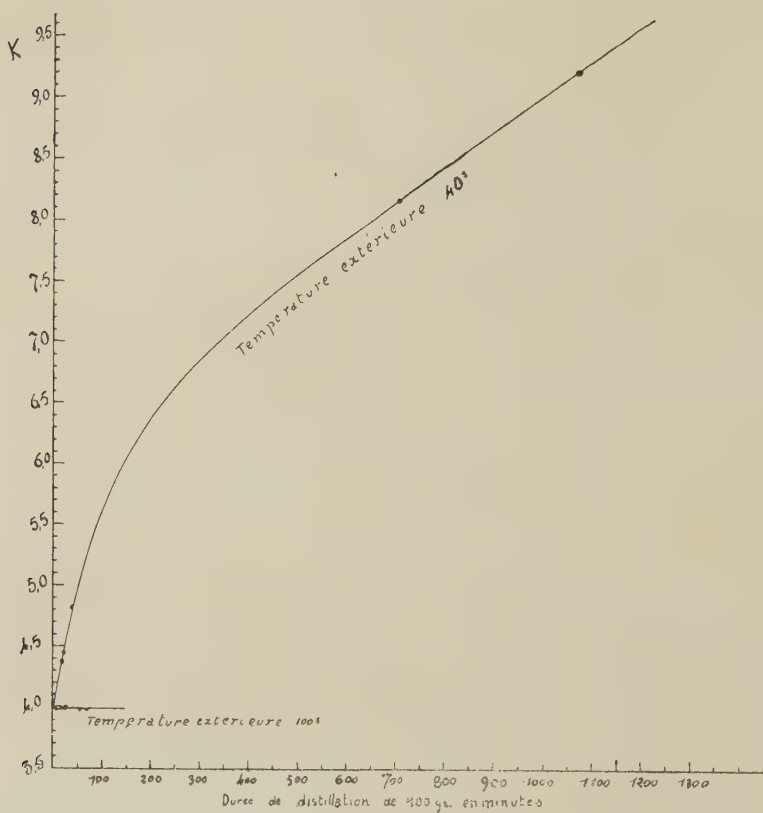


FIG. 15

2° *Variations de K en fonction du titre.* — Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XXIV.

Nous n'avons pas calculé, à l'aide de ces valeurs, la constante d'ionisation de l'acide caproïque, car nous ne sommes pas assez sûr de la pureté de l'acide que nous avons utilisé. Nous indiquons malgré tout les résultats que nous avons trouvés sans pouvoir garantir leur exactitude.

TABLEAU XXIV

ACIDE CAPROIQUE NORMAL

Variations de $K = \chi$ avec le titre

Pressions en mm. de Hg à 0°	Titres de la solution avant et après la distillation	Titre moyen de la solution en millimoles par kilogr.	Coefficient $K = \chi$	Erreur probable sur $K = 10^{-3} \times$
766,1	0,82 à 0,56	0,69	3,656	20
766,1	1,40 à 1,12	1,26	3,754	20
766,1	1,83 à 1,62	1,22	3,811	20
766,1	2,08 à 1,83	1,95	3,888	20
765,9	3,87 à 2,75	3,31	4,093	20
765,9	5,75 à 4,92	5,33	4,020	10
765,2	9,31 à 6,58	7,94	4,056	10
765,2	15,74 à 12,73	14,23	4,102	10
765,2	19,32 à 17,58	18,45	3,975	10
756,1	35,60 à 24,30	29,95	4,160	10
756,1	45,50 à 35,6	40,55	4,150	10
756,1	52,9 à 45,5	49,20	4,080	10
756,1	61,1 à 52,9	57,00	3,980	10
756,1	68,4 à 61,1	64,75	3,920	10

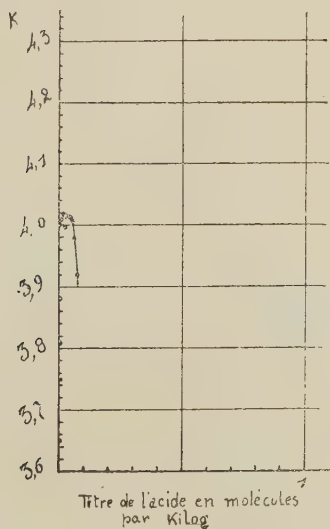


FIG. 16

Néanmoins, nous pensons que les chiffres que nous indiquons sont exacts à 0,1 près, autrement dit, que le coefficient de distillation, dans les conditions optima, qui se rapproche de la constante de volatilité, en solution de titre inférieur à N/15 est égal à $3,95 \pm 0,1$, avec une plus grande probabilité pour 3,9.

Nous n'avons pas, non plus, mesuré le coefficient K sous pression réduite.

CHAPITRE XI

**MESURES RELATIVES
A L'HEPTANOÏQUE****(Acide œnanthylique, acide heptylique
normal)**

Nous avons fait quelques déterminations sur un échantillon de faible importance (25 gr.) d'acide fourni par la maison *Rhône-Poulenc*, sous le n° 794, afin de déterminer l'ordre de grandeur de la constante de volatilité de cet acide.

L'acide que nous avons utilisé a distillé entre 218°5 et 223°2, nous n'avions pas assez d'acide pour pouvoir fractionner le distillat. Aussi nous n'avons pas accordé beaucoup de confiance à nos résultats.

MESURE DE LA MISCIBILITÉ DE L'HEPTANOÏQUE**AVEC L'EAU**

Nos expériences, faites dans les mêmes conditions que précédemment, nous ont donné les résultats suivants :

A 10°, la solubilité a été trouvée égale à 1 gr. 59 0/00

A 23°, la solubilité a été trouvée égale à 1 gr. 88 0/00

A 81°, la solubilité a été trouvée égale à 3 gr. 53 0/00

MESURES SOUS LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

*Variation de K en fonction de la durée de distillation.
Détermination de χ .*

TABLEAU XXV

L'atmosphère au voisinage du ballon étant de 100°

ACIDE CENANTHYLIQUE N/200 environ

Pression 760 mm. Hg à 0°

Durée de distillation de 100 gr. en minutes	10,3	16,5	38
K	5,7	5,7	5,7
Erreur maximum sur K	0,1	0,1	0,1

TABLEAU XXVI

L'atmosphère au voisinage du ballon étant de 40°

ACIDE CENANTHYLIQUE N/200 environ

Pression 760 mm. Hg à 0°

Durée de distillation de 100 gr. en minutes	14,2	26,7	84	95	120	150
K	6,0	6,7	7,6	8,2	8,6	9,6
Erreur maximum sur K	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

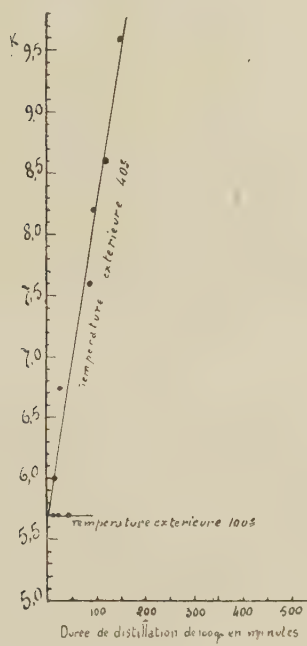


FIG. 17

CHAPITRE XII

**MESURES RELATIVES
A L'OCTANOÏQUE
(Acide caprylique normal)**

Quelques expériences ont porté sur un échantillon d'acide caprylique normal d'environ 100 grammes, venant de la maison *Rhône-Poulenc*, sous le n° 296.

D'après les données qui ont été rapportées par BEILSTEIN, cet acide distille entre 236° et 237° , sous 761,7 mm. de mercure, et il fond à $16^{\circ}5$. A 100° , il est miscible à 400 parties d'eau.

L'acide brut distillé en solution N/1000, nous a fourni un coefficient de distillation variant entre 7,45 et 5,55, pendant que les 9/10 de l'acide ont distillé.

Nous avons rectifié cet acide dans l'appareil n° 1 et voici les résultats de cette opération :

Poids initial d'acide mis en œuvre : 92 grammes.

TABLEAU XXVII

N°	Températ. d'ébullition sous 760 mm.	Poids de la fraction	Coeffic. K	Points de fusion
1	232° à 240°	9 gr.		14°5
2	240° à 241°	24 gr.		16°
3	241° à 242°	19 gr.		16°
4	242° à 243°	29 gr.	7,02 à 5,62	16°3
Résidu		9 gr.		

Les trois premières fractions dans lesquelles les 2/3 de l'acide ont été distillé, distillent suivant le coefficient $6,8 \pm 0,2$.

Cet acide étant très peu soluble, il est difficile de mesurer sa volatilité en solution aqueuse, il faut effectuer les dosages avec une solution alcaline centinormale, d'autre part, notre échantillon est assez impur. Néanmoins, nous pensons que l'ordre de grandeur de K, dans les conditions optima, qui le rapproche de χ , est de $6,8 \pm 0,2$.

CHAPITRE XIII

**INFLUENCE
DE L'ADDITION D'ACIDE SULFURIQUE
SUR LA VOLATILITE DES ACIDES GRAS
EN SOLUTION AQUEUSE DILUEE**

M. JAULMES a montré, dans sa Thèse, que l'addition d'une petite quantité d'un acide fort à une solution d'acide acétique et formique, avait pour effet d'augmenter nettement la volatilité de ces acides en solution diluée. Il a pu expliquer quantitativement cette action, par la diminution de l'ionisation de l'acide volatil en solution, sous l'action de l'ion hydrogène apporté par l'acide fixe, et il a déterminé par le calcul et l'expérience, les quantités minima d'acide qu'il faut ajouter à une solution de titre quelconque pour que l'on puisse considérer que l'ionisation est pratiquement annulée. Dans de telles conditions, les coefficients de

distillation de ces acides, acétique et formique, deviennent indépendants de leur concentration, pourvu que celle-ci soit inférieure à 100 et même 200 millimoles. par litre.

Ainsi, la méthode de DUCLAUX devient, en théorie du moins, d'une très grande exactitude (voir pages 79 à 88, thèse de M. JAULMES).

Mais, dans le cas d'addition de substances fixes, il faut tenir compte d'un autre facteur ; en effet, l'addition d'une quantité relativement importante d'une substance fixe quelconque et, en particulier, d'un acide fort fixe, se traduit, en plus de l'action dont nous venons de parler, par une augmentation du coefficient de distillation, augmentation due à la modification du milieu dissolvant par cette substance fixe, qui change la solubilité de l'acide volatil.

Les variations de ce coefficient ont été exprimées d'une façon mathématique par le calcul de l'expression :

$$\frac{K' - L}{L \cdot c}$$

dans laquelle :

K' désigne le coefficient de distillation expérimentalement déterminé en présence d'une substance fixe à la concentration c (cette concentration étant exprimée en molécule par kilogramme de solution d'acide volatil).

L désigne le coefficient de distillation de l'acide non dissocié à la même température de distillation.

Dans le cas de toutes les substances étudiées par M. JAULMES, ce rapport avait sensiblement une valeur constante, quel que soit c , ce qui se traduit graphiquement par une variation linéaire de K' en fonction de c .

Notre prédécesseur a, en outre, remarqué que, lorsqu'on distille une solution d'acide volatil, sur une petite quantité de substance fixe, on pouvait facilement calculer les quantités des acides volatils qui distillent, en supposant que tout se passe comme si une certaine quantité d'eau était fixée par la substance fixe, et que le restant de la solution distillait comme s'il était seul.

Cette remarque a une grande importance pratique lorsqu'on modifie la méthode de DUCLAUX, en ajoutant à la solution une quantité d'acide fixe suffisante pour annuler pratiquement l'ionisation des acides volatils. Il convient, pour ce cas, de diminuer, dans les calculs, le poids de la solution d'une quantité d'eau égale à celle supposée fixée par l'acide fixe ; grâce à ces artifices, tout se passe comme si les acides volatils distillaient en solution aqueuse pure, sans qu'il y ait ionisation, conditions idéales et nécessaires pour l'utilisation de la méthode de cet illustre savant.

Notre travail a consisté : à vérifier expérimentalement l'exactitude des règles établies par M. JAULMES, sur les deux acides gras les plus simples, à déterminer les valeurs du rapport

$$\frac{K' - L}{L \cdot c}$$

et, par suite, les quantités fictives d'eau fixées par l'acide fixe ajouté dans le cas des acides gras supérieurs. Nous avons distillé pour cela, dans les conditions optima, des solutions normales décimes, de ces différents acides, sur des quantités variables d'acide sulfurique, qui est l'acide fixe le plus fort et le plus usuel.

Les tableaux suivants résument nos expériences faites sur les acides propionique, butyrique normal, valérique normal, isovalérique et caproïque.

Dans ce qui suit, nous avons assimilé K et χ L et λ , car toutes les distillations ont été effectuées dans l'étuve à 100° , avec la vitesse maxima.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA DISTILLATION
DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE PROPIONIQUE

L'examen du tableau n° III, nous montre que le coefficient de distillation L de l'acide propionique non dissocié est de 1,268 à 100° , pour toute solution de titre inférieur à la décinormalité.

De plus, nous savons que, pour une variation de un degré de température, le coefficient de distillation varie dans le même sens de 0,0119.

Nous pouvons calculer L à la température de distillation de l'acide propionique à la température observée en présence d'acide sulfurique.

Voir tableau XXVIII.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA DISTILLATION
DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE BUTYRIQUE NORMAL

De même que pour l'acide propionique, le tableau n° VIII nous montre que le coefficient de distillation de l'acide butyrique non dissocié est de 1,935 à 100° , pour toute solution de titre inférieur à la décinormalité.

De plus, la correction de ce coefficient est de 0,0129 par degré de température.

Le tableau XXIX résume nos déterminations.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA DISTILLATION
DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE VALÉRIQUE NORMAL

Pour l'acide valérique normal, le tableau n° XV nous montre un coefficient de distillation, pour l'acide non dissocié, égal à 2,720 à 100° .

La variation par degré de température étant de 0,0175

Le tableau XXX renferme nos déterminations.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA DISTILLATION
DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE ISOVALÉRIQUE

Pour cet acide, le coefficient de distillation L est de 3,570 à la température de 100° ; de plus, il varie de 0,031 pour chaque degré de température.

Le tableau XXXI renferme toutes nos déterminations.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA DISTILLATION
DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE CAPROÏQUE

Pour le calcul des quantités $\frac{K' - L}{L \cdot c}$

nous n'avons pu employer pour L des valeurs exactes obtenues en corrigeant le coefficient K , déterminé par la distillation des solutions aqueuses pures, de

- 1° la dissociation électrolytique ;
- 2° l'élévation de température ;

parce que nous ne connaissons pas la valeur de la constante d'ionisation de cet acide, ni les variations de K avec la température. C'est pourquoi nous avons utilisé pour L , la valeur approchée, obtenue en prenant les moyennes entre les différentes valeurs de K' , qui se trouvent dans la première partie de notre tableau, quand on distille la solution d'acide caproïque sur de petites quantités d'acide sulfurique.

Voir tableau XXXII.

CONCLUSION. — Les valeurs moyennes du rapport $\frac{K' - L}{L \cdot c}$

obtenues par M. JAULMES, pour les autres acides gras, ont été de : 0,204 pour l'acide formique, et de 0,184 pour l'acide acétique. Il ne paraît y avoir une variation continue de ces quantités quand augmente le poids moléculaire de l'acide volatil; ces moyennes sont malgré tout assez variables.

TABLEAU XXVIII

Titres en molécules par kilogr. de solution	c concentration de SO^4H_2 en molécules par kilogr. de solution	Point moyen d'ébullition du liquide	K' observé	L à la même température et au même titre	$\frac{K' - L}{L \cdot c}$
0,099	0,018	100°4	1,276	1,272	
0,097	0,019	100°4	1,278	1,272	
0,096	0,020	100°4	1,279	1,272	
0,094	0,022	100°4	1,277	1,272	
0,092	0,025	100°5	1,274	1,273	
0,089	0,028	100°5	1,273	1,273	
0,085	0,032	100°6	1,275	1,275	
0,100	0,211	100°7	1,337	1,276	0,226
0,099	0,221	100°7	1,329	1,276	0,188
0,097	0,231	100°7	1,345	1,276	0,234
0,095	0,246	100°8	1,339	1,277	0,197
0,092	0,269	100°9	1,350	1,278	0,209
0,089	0,296	100°9	1,355	1,278	0,203
0,085	0,333	100°9	1,367	1,278	0,209
0,087	0,608	101°2	1,500	1,282	0,279
0,084	0,644	101°2	1,509	1,282	0,272
0,080	0,702	101°3	1,540	1,283	0,285
0,075	0,840	101°4	1,571	1,284	0,268
0,069	0,905	101°6	1,617	2,287	0,287
0,062	1,080	101°8	1,690	1,289	0,288
0,052	1,347	102°	1,870	1,291	0,332
					moyenne générale 0,248

Pour les concentrations en acide sulfurique inférieures à 0,100,

nous n'avons pas calculé le rapport $\frac{K' - L}{L \cdot c}$ se rapportant à tou-

tes nos déterminations, puisque la différence $K' - L$ n'est que faiblement supérieure aux erreurs expérimentales, pour la détermination de K et L.

TABLEAU XXIX

Titres de l'acide en molécules par kilogr. de solution	c concentration de SO_4H_2 en molécules par kilogr. de solution	Point moyen d'ébullition du liquide	K' observé	L à la même température et au même titre	$\frac{K' - L}{L \cdot c}$
0,085	0,019	100°2	1,950	1,937	
0,080	0,020	100°2	1,950	1,937	
0,075	0,021	100°2	1,945	1,937	
0,069	0,023	100°3	1,954	1,938	
0,061	0,027	100°3	1,948	1,938	
0,053	0,031	100°3	1,952	1,938	
0,044	0,039	100°4	1,946	1,940	
0,087	0,189	100°8	2,061	1,945	0,315
0,080	0,205	100°9	2,067	1,946	0,303
0,073	0,225	101°0	2,078	1,947	0,299
0,064	0,256	101°0	2,095	1,947	0,296
0,056	0,286	101°0	2,098	1,947	0,271
0,046	0,341	101°1	2,130	1,949	0,272
0,036	0,430	101°3	2,169	1,951	0,259
0,086	0,604	101°2	2,279	1,950	0,287
0,081	0,634	101°2	2,288	1,950	0,273
0,075	0,668	101°3	2,308	1,951	0,273
0,068	0,727	101°3	2,334	1,951	0,270
0,058	0,821	101°4	2,385	1,953	0,269
0,047	0,944	101°5	2,453	1,954	0,269
0,036	1,136	101°9	2,558	1,959	0,269
					moyen. gén. 0,280

moyenne 0,287

moyenne 0,272

TABLEAU XXX

Titres de l'acide en molécules par kilogr. de solution	c concentration de SO_4H_2 en molécules par kilogr. de solution	Point moyen d'ébullition du liquide	K' observé	L à la même température et au même titre	$\frac{K' - L}{L \cdot c}$
0,082	0,018	100°5	2,783	2,728	
0,074	0,019	100°5	2,792	2,728	
0,067	0,020	100°6	2,795	2,730	
0,057	0,022	100°6	2,818	2,730	
0,045	0,025	100°7	2,813	2,732	
0,035	0,029	100°8	2,830	2,734	
0,089	0,183	100°6	2,904	2,730	0,348
0,077	0,198	100°8	2,932	2,734	0,365
0,066	0,215	100°8	2,958	2,734	0,381
0,054	0,239	100°9	2,986	2,735	0,383
0,042	0,272	101°0	3,016	2,737	0,374
0,030	0,321	101°0	3,063	2,737	0,371
0,020	0,397	101°1	3,150	2,739	0,377
0,075	0,743	100°8	3,348	2,734	0,302
0,062	0,808	101°0	3,416	2,737	0,307
0,049	0,889	101°3	3,462	2,742	0,295
0,035	1,023	101°5	3,581	2,746	0,297
0,021	1,253	101°7	3,733	2,749	0,285
					moyenne générale 0,340

moyenne 0,371

moyenne 0,287

TABLEAU XXXI

Titres de l'acide en molécules par kilogr. de solution	c concentration de SO_4H_2 en molécules par kilogr. de solution	Point moyen d'ébullition du liquide	K' observé	L à la même température et au même titre	$\frac{K' - L}{L \cdot c}$
0,081	0,018	100°3	3,590	3,579	
0,071	0,019	100°3	3,605	3,579	
0,062	0,020	100°3	3,602	3,579	
0,050	0,022	100°4	3,607	3,582	
0,038	0,024	100°4	3,609	3,582	
0,027	0,027	100°4	3,620	3,582	
0,077	0,179	100°7	3,723	3,591	0,205
0,063	0,198	100°8	3,762	3,594	0,236
0,050	0,210	100°8	3,751	3,594	0,208
0,038	0,233	100°9	3,780	3,597	0,218
0,026	0,266	101°0	3,758	3,601	0,163
0,016	0,317	101°1	3,781	3,604	0,154
0,382	0,581	100°8	4,131	3,594	0,257
0,071	0,608	101°0	4,191	3,601	0,269
0,060	0,641	101°2	4,204	3,607	0,258
0,047	0,692	101°3	4,227	3,610	0,247
0,034	0,765	101°5	4,250	3,616	0,229
0,024	0,854	101°6	4,217	3,619	0,193
					moyenne générale 0,249

moyenne 0,197

moyenne 0,242

TABLEAU XXXII

Titres de l'acide en molécules par kilogr. de solution	c concentration de SO_4H_2 en molécules par kilogr. de solution	Point moyen d'ébullition du liquide	K' observé	L à la même température et au même titre	$\frac{K' - L}{L \cdot c}$
0,017	0,021	100°6	4,123	4,147	
0,015	0,022	100°6	4,169	4,147	
0,013	0,023	100°6	4,162	4,147	
0,011	0,024	100°6	4,146	4,147	
0,008	0,027	100°6	4,142	4,147	
0,006	0,030	100°6	4,168	4,147	
0,004	0,034	100°6	4,119	4,147	
0,018	0,183	100°9	4,249	4,147	0,160
0,015	0,103	101°0	4,314	4,147	0,208
0,012	0,205	101°0	4,306	4,147	0,187
0,009	0,223	101°0	4,296	4,147	0,161
0,006	0,255	101°1	4,406	4,147	0,245
0,018	0,703	100°9	5,000	4,147	0,292
0,015	0,733	101°0	5,073	4,147	0,304
0,012	0,768	101°1	5,219	4,147	0,336
0,010	0,817	101°3	5,330	4,147	0,349
0,007	0,892	101°4	5,380	4,147	0,333
0,004	1,000	101°4	5,610	4,147	0,352
					moyenne générale 0,266

}
 moyenne 0,192
 }
 }
 moyenne 0,327

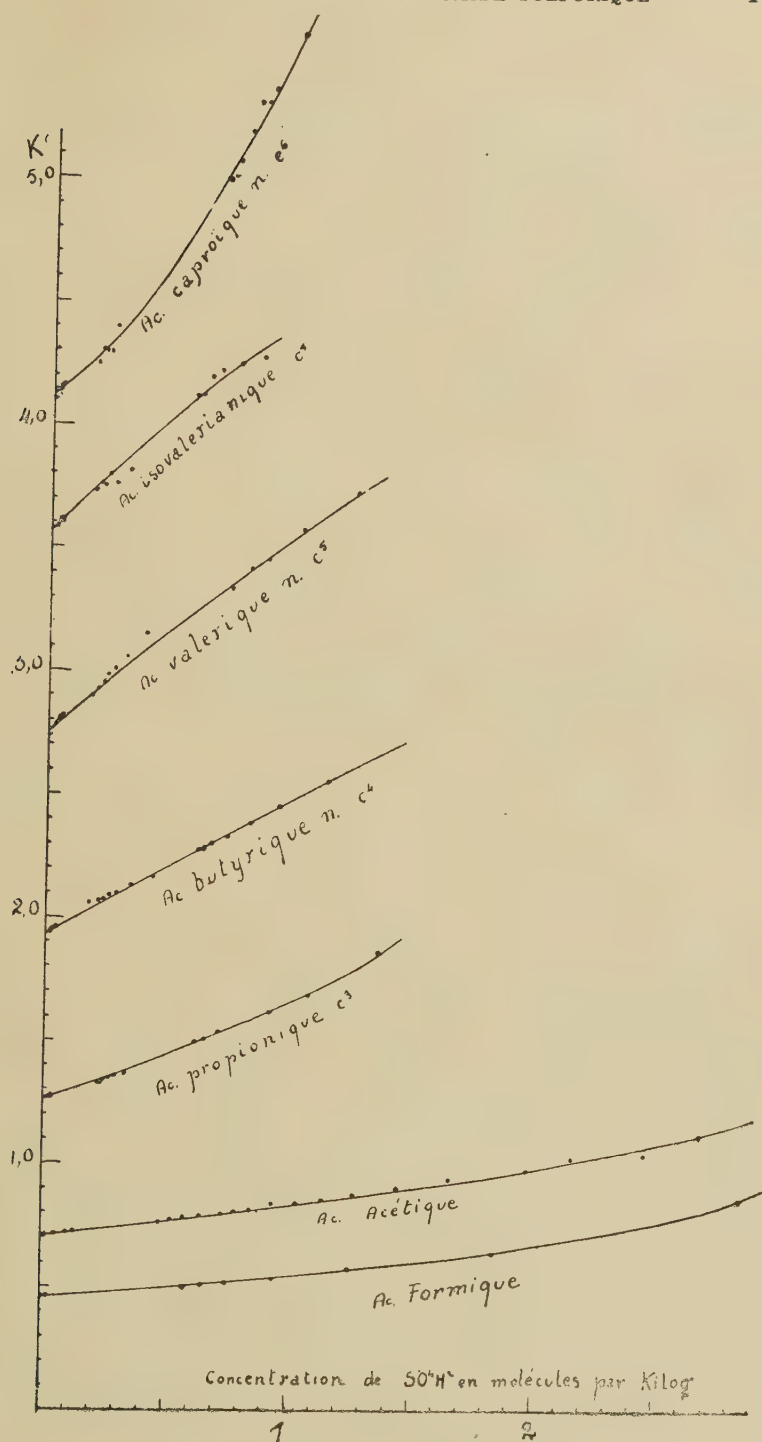


FIG. 18

On peut passer facilement de ces valeurs q , à la quantité fictive Q d'eau, fixée par 1 gr. d'acide sulfurique ajouté, pour que l'on puisse considérer que le restant de la solution distille comme si elle était pure.

$$Q = \frac{1.000 q}{P. Mol} \quad (\text{Thèse JAULMES, page 115})$$

Acide en	c ¹	c ²	c ³	c ⁴	c ⁵	c ⁶	c ⁵ iso
Q	2,08	1,88	2,50	2,86	3,48	2,7	2,2

Si nous adoptons comme valeur moyenne 2 gr. 50, nous aurons une valeur qui sera suffisante en pratique, et permettra de corriger très facilement l'action perturbatrice de l'acide sulfurique, sur la distillation d'un mélange de divers acides gras en solution, lesquels pourront alors être considérés comme non ionisés dans cette solution, dès que l'on aura ajouté 0 gr. 5 d'acide sulfurique par litre de solution (Conférer à ce sujet Thèse JAULMES, p. 88).

RESUME ET CONCLUSION

Poursuivant le travail de mise au point de la méthode de DUCLAUX, entrepris par M. JAULMES, dans sa Thèse de Doctorat ès Sciences, nous avons étudié, avec le plus de précision possible, la volatilité de quelques acides gras supérieurs en solution aqueuse.

Après avoir contrôlé la pureté des acides qui nous ont été fournis par le commerce, ou les avoir porté à un degré suffisant de pureté, nous avons mesuré, dans des conditions très diverses, les coefficients de distillation et la constante de volatilité de ces acides.

Pour tous ces acides on peut considérer que :

1° La constante de volatilité est pratiquement identique au coefficient de distillation, obtenu dans les conditions optima, c'est-à-dire en plaçant le ballon de distillation dans une enceinte à 100° et en distillant rapidement (8 à 10 minutes pour 100 grammes de distillat) ; au contraire, lorsque l'on distille en plongeant le ballon dans une atmosphère à la température ordinaire, le coefficient de distillation est différent de la constante de volatilité, et varie beaucoup avec la durée de distillation. La distillation, comme on la faisait autrefois, n'a pas la grande régularité, presque théorique, qu'elle a lorsqu'on l'effectue dans l'appareil décrit page 23.

2° Contrairement au principe même de la méthode de DUCLAUX, ces coefficients sont différents suivant le titre de l'acide en solution, mais, si l'on effectue la correction de dissociation électrolytique, on constate que le coefficient de distillation de l'acide non dissocié, ainsi déterminé, que nous avons appelé L, est réellement constant pour les solutions diluées d'acides gras, c'est-à-dire pour toutes concentrations inférieures à la décimormalité, soit inférieure à 1 %.

La détermination de ces coefficients, qui a une grande importance, au point de vue de l'utilisation précise de la méthode de DUCLAUX, a été effectuée, et les résultats, comparés aux résultats antérieurs, se trouvent dans le tableau XXXIV

3° A l'aide de ces mesures, nous avons calculé la valeur approchée de la constante d'ionisation à 100° des acides propionique, butyrique normal, valérique normal et iso-valérique.

TABLEAU XXXIII

Acide en	c^3	c^4	c^5	c^5 iso 1.3
G	10^{-5}	3×10^{-6}	$1,2 \times 10^{-6}$	8×10^{-6}

4° D'autre part, nous avons étudié l'influence de l'addition d'une quantité variable d'acide sulfurique, sur la distillation de ces acides en solution diluée. Nous avons constaté que cette addition annule la dissociation électrolytique de l'acide volatil, et que l'influence perturbatrice sur le milieu dissolvant, produite par cette addition, pouvait être pratiquement traduite par une diminution fictive de la quantité d'eau contenue dans la solution, correction s'élevant en moyenne à 2,5 d'eau par gramme d'acide sulfurique, ce qui permet de simplifier les calculs. Dans de

telles conditions, la méthode de DUCLAUX doit certainement être rendue beaucoup plus précise que ce qu'elle était auparavant. Cette assertion demande, il est vrai, une vérification expérimentale, qu'il conviendra d'entreprendre ultérieurement.

Enfin, nous avons mesuré accessoirement la miscibilité avec l'eau, et à diverses températures, de quelques acides gras supérieurs.

TABLEAU XXXIV
TABLEAU RECAPITULATIF DES VALEURS DE K
données par différents auteurs ou déduites de leurs résultats expérimentaux

STEIN (***)	BÆKHOUT et de VRIED (**)	DYER	GILLEPSIE et WALTERS **	RICHMOND (****)	REILLY
1913	1916	1917	1917	1919	1918
3	1	3	6	5	4
1,19 et 1,25	1,26 à 1,32 1,30	1,12	10,5 à 1,245	1,225 à 1,25	1,215 à 1,24
1,95 et 1,77	1,72 à 2,25 2,10	1,80	1,24 à 1,88	1,97 à 2,04	1,92 à 1,84
				3,47	2,45
3,50 et 4,28		3,40		3,65	3,38
		6,24			
2,16 . 2,30 et 2,47		2,39			2,52
2,94	3,01 à 3,17 3,1	3,11			
Journal f. prakt. chemie, 88 (1913), p. 83	Zentralblatt f. Bakt. u. Parasit, II, Abt., 46 (1916) p. 503.	Journal of biolog. chem. 28 (1916-17), p. 445.	Amer. chem. Soc. 39 (1917) p. 2027.	Analyst. 44 (1919) p. 255.	c. Proceedi (1919), p. 5

PRE, nous avons calculé les constantes de
les valeurs extrêmes que nous avons notées
se rapprochant le plus possible de la série
dans le cas des acides à 4, 5, 6 et 8 atomes
que les constantes obtenues varient fortement.
de GILLEPSIE et WALTERS, et de KNETEMANN.
noté de nombres.
obtenus en faisant varier la concentration, le
rand à la plus forte concentration étudiée.

1 — Dis
2 — Dis
rieure à 10
3 — Dis
4 — D's
5 — Dis
6 — Dis
électrique

N (****)	VIRKANEN et PULKKI	KNETEMANN (**)	JAULMES	MAZARS	
20	1928	1928	1932	1933	
Avec correction de la dissociation	1	1	Avec correction de la dissociation	5 Sans correction de la dissociation et en solution environ N/10	Avec correction de la dissociation
1,24	1,235 à 1,270		1,27	1,254	1,268 ± 0,002
1,97	1,92 à 2,02	1,92 à 1,98 1,95		1,924	1,935 ± 0,002
				2,698	2,708 ± 0,005
		3,94 à 4,1 4,03		3,920 ± 0,01	
				5,7 ± 0,1	
		8,8		6,8 ± 0,2	
				2,80	2,82 ± 0,01
				3,539	3,573 ± 0,005
al Soc., 15 p. 131.	Amer. chem. Soc., 50, 2 (1928) p. 3138	R. trav. chim. Pays - Bas, 47 (1928), p. 950.	Th. de Docto- rat ès-sciences, Montpel- lier (1932).		

e à l'air libre.
 e dans un bain liquide à température supé
 me constant dans un courant de vapeur.
 me constant avec arrivée d'eau liquide.
 e dans un thermostat gazeux.
 e dans un ballon entouré d'une résistance
 r la condensation.

1
5
1
5
2

1
5
1
5
2

Auteurs	DUCLAUX (*)	SOREL	LASSERRE (*)	RICHMOND. (****)
Années de publication	1895	1896	1907	1908
Méthode employée	1	2	1	5
Acide propionique	1,20 à 1,29 1,28	1,36		1,18
Acide butyrique n.	1,11 à 2,02 1,82	1,91	comme DUCLAUX	2,04
Acide valérique n.			0,907 à 30,2 2,85	
Acide caproïque n.	1,51 à 4,98 4,25			
Acide heptylique n.				
Acide caprylique	1,68 à 8,49 7,50			
Acide isobutyrique			1,41 à 3,02 2,76	
Acide isovalérique	2,50 à 3,82 3,68		comme DUCLAUX	3,50
Lieu de publication	Ann. Inst. Pasteur, 1895, p. 265 et suiv.	C. R., 122 (1896), p. 946	Ann. Inst. Pasteur, 21 (1907), p. 76.	Analyst. 33 (1908), p. 305 et 42, (1908), p. 125.

(*) Avec les séries données par les expériences de DUCLAUX et de LASSERRE distillation K Les valeurs trouvées sont variables irrégulièrement entre ici. La valeur moyenne qu'il convient d'adopter pour obtenir une série expérimentale de DUCLAUX et de LASSERRE, a été inscrite en italique. De carbone, les acides utilisés par ces savants devaient être impurs, puisqu'ils ont été obtenus par distillation K.

(**) Même remarque pour les résultats dus à BÆKHOUT et de VRIES, distillation K.

(***) STEIN a donné autant de résultats d'expériences que nous avons.

(****) Les résultats donnés par ces auteurs, sont ceux qui ont été ou plus petit correspond à la plus faible concentration étudiée et le plus grand à la plus élevée.

List 2.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	7
INTRODUCTION	9
CHAPITRE I	
PURIFICATION DES ACIDES	15
<i>Critère de pureté de l'acide employé</i>	18
CHAPITRE II	
DÉTERMINATION PROPREMENT DITE DE LA CONSTANTE DE VOLATILITÉ DES ACIDES VOLATILS	21
DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE DISTILLATION DES ACIDES GRAS	22
1° Mesures sous la pression atmosphérique.....	22
a) <i>Enceinte à 100°</i>	22
b) <i>Enceinte à la température ordinaire</i>	24
2° Mesures sous pression réduite.....	24
<i>Précision des mesures</i>	26
Méthode de calcul de K.....	27
CHAPITRE III	
MISCIBILITÉ DES ACIDES AVEC L'EAU.....	29
<i>Mesures à 0°</i>	30
<i>Mesures à chaud</i>	31
CHAPITRE IV	
MESURES RELATIVES AU MÉTHANOÏQUE	33

CHAPITRE V

MESURES RELATIVES AU PROPANOÏQUE	
Purification de l'acide	37
Mesures sous la pression atmosphérique	40
<i>Variations de χ (= K) en fonction du titre</i>	41
<i>Calcul de λ</i>	43
<i>Calcul de μ</i>	46
<i>Calcul de ν</i>	46
Mesures sous pression réduite	46

CHAPITRE VI

MESURES RELATIVES AU BUTANOÏQUE.	
Préparation de l'acide pur	47
Mesures sous la pression atmosphérique :	
1° <i>Variations de K avec la durée de distillation ;</i>	
<i>Détermination de χ</i>	49
2° <i>Variations de K = χ avec le titre</i>	50
<i>Constante d'ionisation de l'acide butyrique</i>	52
Mesures sous pression réduite.	
<i>Variation de K avec la température</i>	53

CHAPITRE VII

MESURES RELATIVES AU MÉTHYLPROPANOÏQUE.	
Obtention d'un acide pur	57
Coefficient de distillation, constante de volatilité.....	63

CHAPITRE VIII

MESURES RELATIVES AU PENTANOÏQUE.	
Purification de l'acide	65
Miscibilité de l'acide valérique avec l'eau.....	67
Mesures sous la pression atmosphérique.	
1° <i>Variations de K en fonction de la durée de distillation ;</i>	
<i>détermination de χ</i>	69
2° <i>Variations de K = χ en fonction du titre</i>	70
<i>Calcul de la constante d'ionisation à 100°</i>	72
Mesures sous pression réduite.	
<i>Variations de K avec la température</i>	73

CHAPITRE IX

MESURES RELATIVES AU MÉTHYL ₂ BUTANOÏQUE.	
Purification de l'acide	75
Miscibilité de l'acide isovalérique avec l'eau.....	77

Mesures sous la pression atmosphérique.

1° Variations de K en fonction de la durée de distillation ; détermination de χ	78
2° Variations de K = χ en fonction du titre.....	79
Calcul de la constante d'ionisation à 100°.....	79

Mesures sous pression réduite.

Variations de K avec la température.....	81
--	----

CHAPITRE X

MESURES RELATIVES A L'HEXANOÏQUE.

Purification de l'acide caproïque normal.....	85
Miscibilité de l'acide avec l'eau	87

Mesures sous la pression atmosphérique.

1° Variations de K en fonction de la durée de distillation, détermination du coefficient χ	87
2° Variations de K en fonction du titre.....	88

CHAPITRE XI

MESURES RELATIVES A L'HEPTANOÏQUE.

Miscibilité de l'heptanoïque avec l'eau.....	91
--	----

Mesures sous la pression atmosphérique.

Variation de K en fonction de la durée de distillation ; détermination de χ	92
--	----

CHAPITRE XII

MESURES RELATIVES A L'OCTANOÏQUE.....	95
---------------------------------------	----

CHAPITRE XIII

INFLUENCE DE L'ADDITION D'ACIDE SULFURIQUE SUR LA VOLATILITÉ DES ACIDES GRAS EN SOLUTION AQUEUSE DILUÉE.....	97
--	----

Action de cette addition sur les solutions d'acide propionique	100 et 102
--	------------

Action de cette addition sur les solutions d'acide butyrique n	100 et 103
--	------------

Action de cette addition sur les solutions d'acide valérique n	100 et 104
--	------------

Action de cette addition sur les solutions d'acide isovalérique	101 et 105
---	------------

Action de cette addition sur les solutions d'acide caproïque n	101 et 106
--	------------

RÉSUMÉ ET CONCLUSION	109
----------------------------	-----

TABLE DES MATIÈRES	113
--------------------------	-----

En ma qualité de Censeur de
tour, j'ai lu la Thèse ayant pour
titre :

*« Contribution à l'étude de la
distillation des solutions diluées
d'acides gras volatils. »*

par M. H. MAZARS

Je pense que la Faculté peut
en permettre l'impression.

Montpellier, le 22 avril 1933

Le Professeur,
FONZEE-DIACON.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 24 avril 1933

Le Doyen,
FONZES-DIACON.

Vu :

Montpellier, le 25 avril 1933

Le Recteur,
TAILLIART.

